Título: Apostila de Química Analítica Quantitativa
Autor: Ricardo Bastos Cunha
Editora: CopyMarket.com, 2001



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Química Analítica Quantitativa
Prof. Ricardo Bastos Cunha

Apostila de Química Analítica Quantitativa

1°/2000

Título: Apostila de Química Analítica Quantitativa
Autor: Ricardo Bastos Cunha
Editora: CopyMarket.com, 2001

Método Analítico, Análise Química, Amostragem e Estatística

Ricardo Bastos Cunha

Método Analítico

Métodos Clássicos

- Gravimetria
- Volumetria

Métodos Ópticos

- Espectroscopia de Emissão
- Espectroscopia de Absorção
- Turbidimetria
- Nefelometria
- Polarimetria
- Refratometria

Métodos Eletroanalíticos

- Potenciometria
- Condutimetria
- Polarografia
- Amperometria
- Coulometria

Métodos Diversos

- Espectrometria de Massa
- Condutividade Térmica
- Radioquímica

A n á l i s e   Q u í m i c a

Tipos de análise:

- Análise elementar: determina-se a quantidade de cada elemento na amostra, sem levar em consideração os compostos realmente presentes.
- Análise parcial: determina-se apenas certos constituintes da amostra.
- Análise completa: determina-se a proporção de cada componente da amostra.
- Análise de constituintes-traço: caso especial da análise parcial, na qual determina-se constituintes que estão presentes em quantidades muito pequenas.

Classificação com base no tamanho da amostra:

Tipo de análise	Quantidade de amostra
Macro	> 0,1 g
Meso (semimicro)	de 10^{-2} a 10^{-1} g
Micro	de 10^{-3} a 10^{-2} g
Submicro	de 10^{-4} a 10^{-3} g
Ultramicro	< 10^{-4} g

Classificação com base na proporção do constituinte:

Tipo de constituinte	Percentagem do constituinte
Constituinte principal	1 a 100%
Microconstituinte	0,01 a 1%
Traço	10^{2} a 10^{-4} ppm
Microtraço	10^{-4} a 10^{-7} ppm
Nanotraço	10^{-7} a 10^{-10} ppm

Os passos de uma análise química:

1º) Definição do problema;

2º) Escolha do método → pesquisa bibliográfica;

3º) Amostragem → reduzir a um volume condizente com as condições de análise;

4º) Pré-tratamento da amostra → abertura da amostra e remoção dos interferentes;

5º) Calibração e medição;

6º) Avaliação → análise estatística dos resultados;

7º) Ação → o que fazer com o resultado.

Fatores que afetam a escolha do método analítico:

- O tipo de análise que se quer fazer: elementar ou molecular, rotineira ou episódica, etc.
- Problemas decorrentes da natureza do material investigado. Ex.: substâncias radioativas, substâncias corrosivas, substâncias afetadas pela água, etc.
- A possível presença de interferentes.
- A faixa de concentração a ser investigada.
- A exatidão requerida.

- A disponibilidade de equipamento.
- O tempo necessário para completar a análise.
- O número de análises de mesmo tipo a serem efetuadas (o analista fará um número limitado de determinações ou a situação exigirá análises freqüentes e repetitivas?).
- A necessidade de se usar um método não-destrutivo.
- O custo da análise.

Exemplo: Determinação de Ni em aço

Volumetria de Precipitação		**Fluorescência de Raio-X**	
1º)	Dissolver a amostra numa mistura de ácidos;	1º)	Prensar a amostra num disco plano;
2º)	Eliminar o excesso de ácidos evaporando até quase a secura;	2º)	Polir a superfície do disco;
3º)	Levar até volume apropriado ajustando simultaneamente o pH;	3º)	Montar no espectrofotômetro e fazer a leitura.
4º)	Precipitação do Ni com DMG;		
5º)	Filtrar o precipitado;		
6º)	Redissolver em ácido;		
7º)	Regular o pH e adicionar indicador;		
8º)	Titular.		

Resumo de alguns métodos analíticos quantitativos comuns:

Tipo	Método	Velocidade	Custo relativo	Exatidão	Destrutivo	Faixa de concetr.(pC)
Clássicos	Gravimetria	*	*	*****	SIM	1-2
	Volumetria	***	*	****	SIM	1-4
	Coulometria	**	**	*****	SIM	1-4
	Voltametria	***	***	***	SIM	3-10
	Potenciometria	****	**	***	SIM	1-7
	Espectrofotometria	****	**	***	SIM	3-6
Instrumentais	Espectrometria de absorção atômica	*****	****	***	SIM	3-9
	Espectrometria de emissão (plasma)	*****	*****	***	SIM	5-9
	Cromatografia (CLG, CLAE, etc.)	*****	****	***	SIM	3-9
	Ativação por nêutrons	*	*****	***	NÃO	10^{-5}-10^{-12} g
	Fluorescência de raios X	*****	*****	****	NÃO	10^{-1}-10^{-6} g

Amostragem

A etapa crítica numa análise é a amostragem. É ela que determina a precisão e a exatidão da análise. Consegue-se muito mais precisão nos métodos analíticos do que na amostragem.

LOTE



AMOSTRA BRUTA



AMOSTRA DE LABORATÓRIO



ALÍQUOTA

A alíquota tem de ser representativa do todo (lote). Se a variância da operação de amostragem for representado por s_S^2 e a variância do procedimento analítico por s_A^2, então o desvio padrão total s_T será dado por:

$$s_T = \sqrt{s_S^2 + s_A^2}$$

1° caso) O erro da amostragem é de ±3% e o erro analítico é de ±1%:

$$s_T = \sqrt{3^2 + 1^2} = \pm 3{,}16\%$$

2° caso) O erro da amostragem é de ±3% e o erro analítico é de ±0,2%:

$$s_T = \sqrt{3^2 + 0{,}2^2} = \pm 3{,}0006\%$$

3° caso) O erro da amostragem é de ±1% e o erro analítico é de ±0,2%:

$$s_T = \sqrt{1^2 + 0{,}2^2} = \pm 1{,}02\%$$

Moral da estória: não adianta diminuir tanto o desvio padrão da análise, sacrificando tempo e dinheiro, se o método da amostragem não for preciso. Nesse caso vale mais a pena usar um método menos preciso mas que possa ser repetido várias vezes buscando uma maior exatidão.

E s t a t í s t i c a

Teoria dos Erros

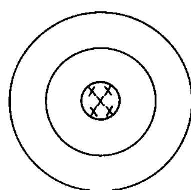
A medida de uma quantidade física envolve sempre 3 elementos:

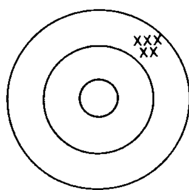
- ✓ o sistema em estudo;
- ✓ o instrumental usado na realização da medida;
- ✓ o observador.

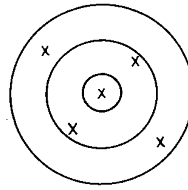
Mesmo quando estes 3 elementos são idênticos, os resultados obtidos nas sucessivas medidas diferirão, em maior ou menor extensão, do valor verdadeiro, de uma parte, e também entre si, de outra parte.

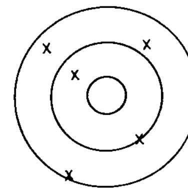
- ♦ Exatidão = fidelidade = concordância entre o valor obtido e o valor verdadeiro.
- ♦ Precisão = reprodutibilidade = concordância entre si de uma série de medidas da mesma qualidade.

Exemplo:


Resultado muito preciso e muito exato


Resultado muito preciso e pouco exato


Resultado pouco preciso e muito exato


Resultado pouco preciso e pouco exato

Erros Determinados:

- ♦ Erros de método: referem-se ao método analítico propriamente dito. Ex.: uso inadequado do indicador, precipitado parcial (solúvel), reação incompleta, co-precipitação, reações paralelas, volatilização do precipitado numa calcinação, etc.
- ♦ Erros operacionais: são relacionados com a capacidade técnica do analista. A inexperiência e a falta de cuidado podem ocasionar vários erros como, por exemplo, o chamado erro de preconceito.
- ♦ Erros instrumentais: são relacionados com imperfeições e limitações do equipamento. Ex.: peso analítico mal calibrado, vidraria volumétrica mal calibrada, ataque de reagentes sobre a vidraria, etc.
- ♦ Erros aditivos: independem da quantidade do constituinte. Ex.: perda de peso de um cadinho no qual se calcina um precipitado e erros nos pesos.
- ♦ Erros proporcionais: dependem da quantidade do constituinte. Ex.: impureza em uma substância padrão.

Erros Indeterminados ou Acidentais:

São de causa desconhecida, não se consegue prevê-los nem eliminá-los. O resultado pode ser alterado nos dois sentidos.

Minimização dos Erros Determinados:

Os erros determinados podem ser minimizados por um dos seguintes métodos:

- ✓ calibração do aparelho e aplicação de correções;
- ✓ corrida de prova em branco;
- ✓ corrida de uma determinação de controle (ex.: liga padrão);
- ✓ uso de métodos independentes de análise;
- ✓ corrida de determinações em paralelo (precisão);
- ✓ uso do método da adição de padrão;

- ✓ uso de padrões internos;
- ✓ métodos de amplificação ⇒ faz-se reagir o constituinte de modo a produzir duas ou mais moléculas de um outro material mensurável;
- ✓ diluição isotópica ⇒ mistura-se à amostra uma quantidade conhecida do elemento a ser determinado, contendo um isótopo radioativo, e o elemento é, depois, isolado numa forma pura (usualmente sob a forma de um composto) que é pesada ou determinada de alguma outra maneira. A radioatividade do elemento isolado é medida e comparada com a do elemento adicionado.

Minimização dos Erros Indeterminados:

Os erros indeterminados podem ter seus efeitos minimizados através de um tratamento estatístico dos dados experimentais.

Estatística: definições

- ♦ Mediana: É o valor do meio de um número ímpar de resultados listados em ordem de magnitude, ou a média dos dois valores do meio de um número par de resultados.
- ♦ Amplitude: W = maior valor - menor valor
- ♦ Média: $\bar{x} = \dfrac{x_1 + x_2 + ... + x_N}{N} = \dfrac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$
- ♦ Desvio individual: $d_i = |x_i - \bar{x}|$
- ♦ Desvio médio: $\bar{d} = \dfrac{\sum_{i=1}^{N} |x_i - \bar{x}|}{N}$
- ♦ Desvio padrão: $s = \sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$ (obs.: para um número pequeno de medidas)
- ♦ Desvio padrão: $\sigma = \sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \mu)^2}{N}}$ (obs.: para um número grande de medidas)
- ♦ Variância: $s^2 = \dfrac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2}{N-1} = \dfrac{\Sigma x_i^2 - N\bar{x}^2}{N-1} = \dfrac{\Sigma x_i^2 - \dfrac{(\Sigma x_i)^2}{N}}{N-1}$
- ♦ Erro padrão: $s_{\bar{x}} = \dfrac{s}{\sqrt{N}} = \sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}}$
- ♦ Erro relativo: $E_r = E/\mu$
- ♦ Amplitude relativa: $W_r = W/\bar{x}$
- ♦ Desvio médio relativo: $\bar{d}_r = \bar{d}/\bar{x}$
- ♦ Desvio padrão relativo: $s_r = s/\bar{x}$
- ♦ Intervalo de confiança: $\mu = \bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$

Propagação de Erro:

Computação	**Erro Determinado**	**Erro randômico**
Adição ou subtração: y = a + b - c	$E_y = E_a + E_b - E_c$	$s_y^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$
Multiplicação ou divisão: y = ab/c	$\frac{E_y}{y} = \frac{E_a}{a} + \frac{E_b}{b} - \frac{E_c}{c}$	$\left(\frac{s_y}{y}\right)^2 = \left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2$
Genericamente: y = f(a,b,c...)	$E_y = \frac{\partial y}{\partial a} E_a + \frac{\partial y}{\partial b} E_b + ...$	$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + ...$

Teste-Q para rejeição de resultados:

Resultado suspeito	**Fórmula**	**N**	$\mathbf{Q_{0,90}}$	$\mathbf{Q_{0,95}}$	$\mathbf{Q_{0,99}}$
menor valor, x_1	$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_N - x_1}$	3	0,94	0,98	0,99
		4	0,76	0,85	0,93
		5	0,64	0,73	0,82
		6	0,56	0,64	0,74
maior valor, x_N	$Q = \frac{x_N - x_{N-1}}{x_N - x_1}$	7	0,51	0,59	0,68
		8	0,47	0,54	0,63
		9	0,44	0,51	0,60
		10	0,41	0,48	0,57

Obs.: se $Q_{exp} > Q_{teor}$, o resultado suspeito é rejeitado.

A Lei de Distribuição Normal

A distribuição estatística dos erros randômicos segue a Lei de Gauss da distribuição normal, que é a seguinte:

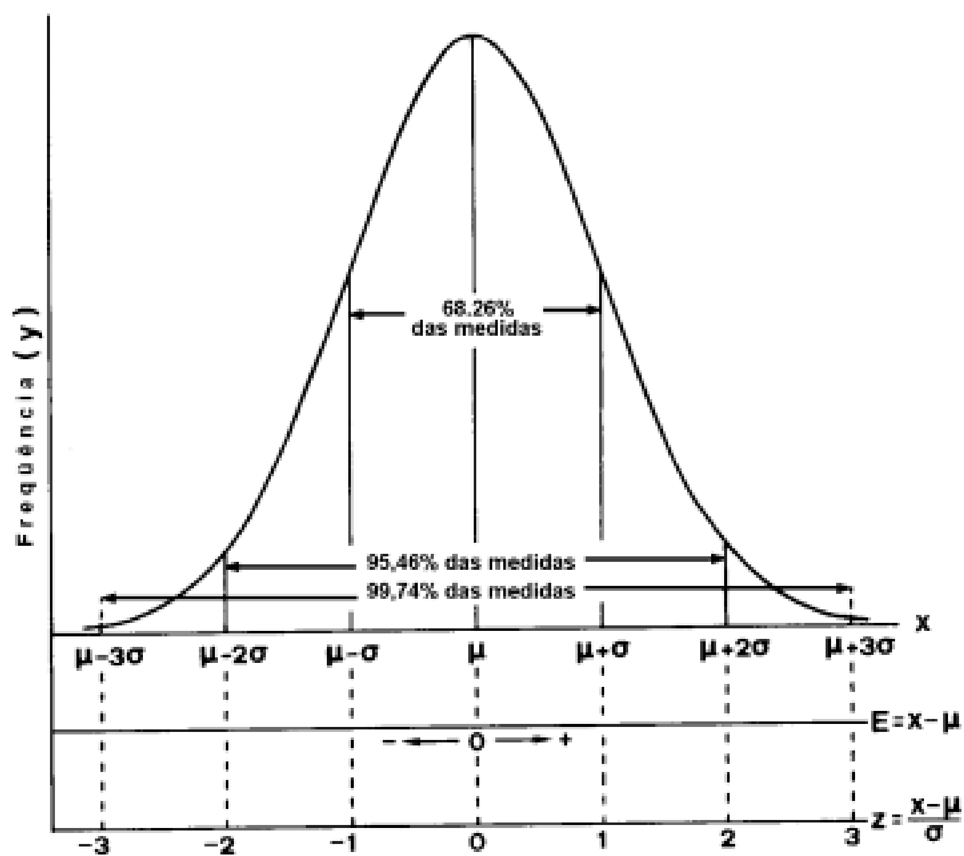
$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

onde: y = freqüência de ocorrência para cada valor;

$x-\mu$ = diferença entre o valor x e o valor tido como verdadeiro μ (erro);

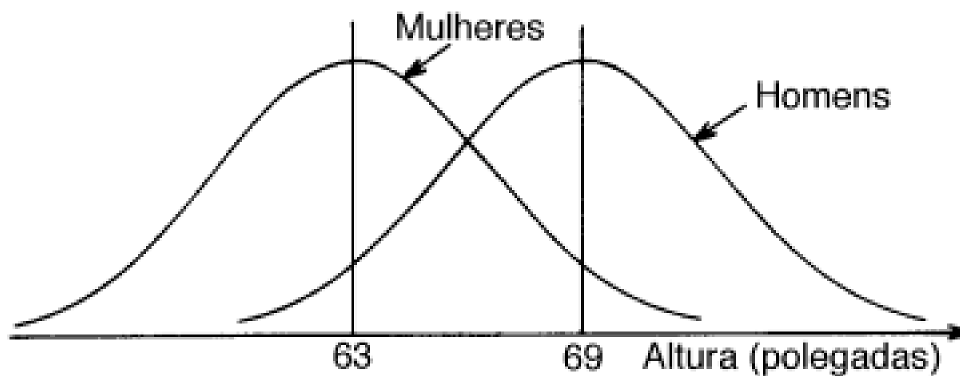
σ = desvio padrão.

Graficamente:

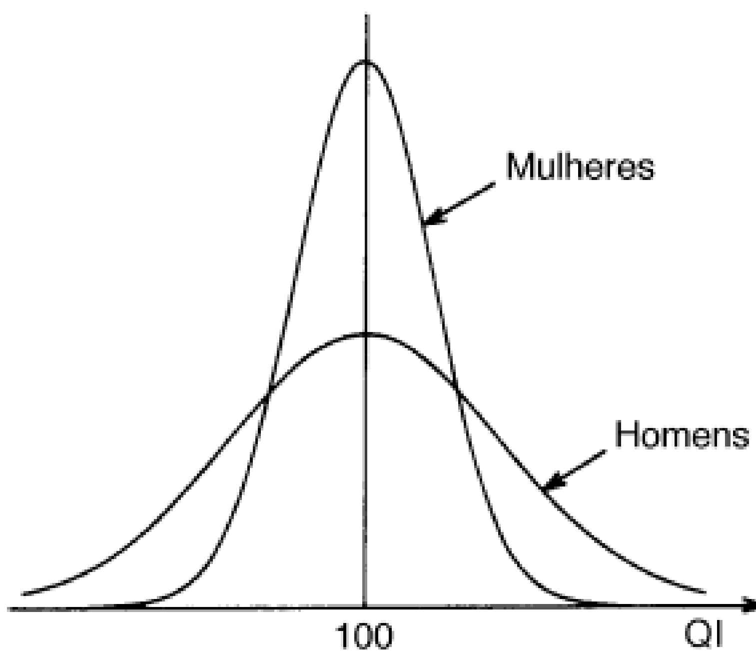


Curva de Distribuição Normal

A Lei de Distribuição Normal



Distribuição da altura em adultos na Grã-Bretanha



Distribuição da inteligência em adultos na Grã-Bretanha

Testes Estatísticos de Significância

➪ Comparação entre uma média experimental $\bar{x}$ e o valor verdadeiro μ (teste-t):

$$t = \frac{|\mu - \bar{x}|\sqrt{N}}{s}$$

- Se $t_{exp} > t_{teor}$ → existe uma diferença significativa entre $\bar{x}$ e μ (erro determinado).

- Se $t_{exp} \leq t_{teor}$ → a diferença é considerada insignificante e é atribuída a erros aleatórios.

➪ Comparação entre duas médias experimentais, $\bar{x}_1$ e $\bar{x}_2$, obtidas por dois métodos diferentes, ou por dois analistas diferentes, ou pelo mesmo analista sob diferentes condições experimentais:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{1-2}}\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}$$

onde $$s_{1-2} = \sqrt{\frac{\Sigma(x_{i_1} - \bar{x}_1)^2 + \Sigma(x_{i_2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

➪ Comparação entre amostras diferentes analisadas por métodos diferentes:

$$t = |\bar{x}_A - \bar{x}_B|\sqrt{\frac{N(N-1)}{\Sigma(d_i - \bar{d})^2}} = \frac{\bar{d}\sqrt{N}}{s_d}$$

➪ Comparação entre duas variâncias (teste-F):

$F = s_1^2 / s_2^2$ (obs.: $s_1 > s_2$)

- Se $F_{exp} > F_{teor}$ → s_1 é estatisticamente diferente de s_2.

- Se $F_{exp} \leq F_{teor}$ → não há diferença significativa entre s_1 e s_2.

Tabelas

Tabela de distribuição *t*: *Valores de t para vários graus de liberdade e níveis de confiança.*

Grau de confiança, % **Graus de liberdade**	**50**	**90**	**95**	**99**	**99,9**
1	1,000	6,314	12,706	63,657	636,619
2	0,816	2,920	4,303	9,925	31,598
3	0,765	2,353	3,182	5,841	12,941
4	0,741	2,132	2,776	4,604	8,610
5	0,727	2,015	2,571	4,032	6,859
6	0,718	1,943	2,447	3,707	5,959
7	0,711	1,895	2,365	3,500	5,405
8	0,706	1,860	2,306	3,355	5,041
9	0,703	1,833	2,262	3,250	4,781
10	0,700	1,812	2,228	3,169	4,587

11	0,697	1,796	2,201	3,106	4,437
12	0,695	1,782	2,179	3,055	4,318
13	0,694	1,771	2,160	3,012	4,221
14	0,692	1,761	2,145	2,977	4,140
15	0,691	1,753	2,131	2,947	4,073
20	0,687	1,725	2,086	2,845	3,850
25	0,684	1,708	2,060	2,787	3,725
30	0,683	1,697	2,042	2,750	3,646
∞	**0,674**	**1,645**	**1,960**	**2,576**	**3,291**

Tabela de distribuição F: *Valores de F para vários graus de liberdade e níveis de confiança.*

ν_2 ν_1	2	3	4	5	6	10	∞	Nível de Confiança, %
	9,00	9,16	9,24	9,29	9,33	9,39	9,49	90
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,50	95
	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,50	99
	5,46	5,39	5,34	5,31	5,28	5,23	5,13	90
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,98	8,78	8,53	95
	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,23	26,12	99
	4,32	4,19	4,11	4,06	4,01	3,92	3,76	90
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,96	5,63	95
	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,54	13,46	99
	3,78	3,62	3,62	3,45	3,40	3,30	3,10	90
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,74	4,36	95
	13,27	12,06	11,39	0,97	10,67	10,05	9,02	99
	3,46	3,29	3,18	3,11	3,05	2,94	2,72	90
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,06	3,67	95
	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	7,87	6,88	99
	2,92	2,73	2,61	2,52	2,46	2,32	2,06	90
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	2,97	2,54	95
	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	4,85	3,91	99
	2,30	2,08	1,94	1,85	1,77	1,60	1,00	90
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,83	1,00	95
	4,61	3,78	3,32	3,02	2,80	2,32	1,00	99

O nível de confiança é a probabilidade que a função $F = s_1^2/s_2^2$ seja menor do que o valor tabelado. O termo (100 - nível de confiança) é chamado de probabilidade de erro, isto é, a probabilidade da função $F = s_1^2/s_2^2$ ser maior do que o valor tabelado.

Curva de calibração (método dos mínimos quadrados):

Uma curva de calibração é a plotagem de um parâmetro y como função de uma variável x. Por exemplo: a absorvância de uma solução num determinado comprimento de onda como função de sua concentração. Essa relação é encontrada experimentalmente a partir de uma série de medidas. Temos então a relação:

$y = f(x)$

Na prática, a relação é sempre linear, de modo que podemos escrever:

$y = ax + b$

onde a é a inclinação da curva e b é a interseção com o eixo das ordenadas (y). Para estimarmos a melhor reta que passa por um determinado número de pontos usamos o método dos mínimos quadrados. Este método baseia-se no princípio de que a melhor reta é aquela na qual a soma dos quadrados dos desvios é mínima. Os parâmetros a e b são calculados da seguinte forma:

$$a = \frac{N\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{N\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}$$

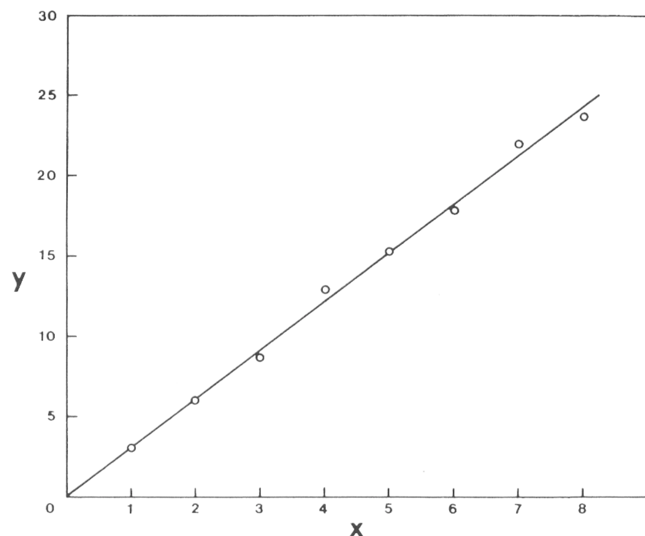
$$b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{N\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}$$

Um terceiro parâmetro também importante é chamado “coeficiente de correlação linear”, representando pela letra r, que representa uma medida da correlação linear entre as duas variáveis. Esse coeficiente varia de –1 a +1:

- $r > 0 \Rightarrow$ a inclinação é positiva (y aumenta à medida que x aumenta).
- $r < 0 \Rightarrow$ a inclinação é negativa (y aumenta à medida que x diminui).
- $|r| \rightarrow 1 \Rightarrow$ a correlação entre x e y é muito boa (aproxima-se da linearidade total).
- $|r| \rightarrow 0 \Rightarrow$ não existe correlação entre x e y.

$$r = \frac{\sum x_i y_i - N\overline{x}\overline{y}}{\sqrt{\left(\sum x_i^2 - N\overline{x}^2\right)\left(\sum y_i^2 - N\overline{y}^2\right)}} = \frac{N\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{\left[N\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2\right]\left[N\sum y_i^2 - \left(\sum y_i\right)^2\right]}}$$

De um modo geral podemos dizer que se $|r| > 0{,}99$, a linearidade é muito boa. Entretanto, um analista mais experiente pode conseguir, com certo zelo, $|r| > 0{,}999$.



Lista de Exercícios - Estatística

1) Expressar, levando-se em conta os algarismos significativos, o número de mols de soluto presente nos seguintes volumes de solução 0,1000 mols/L de HCl:

   a) 25,00 mL;

   b) 25,0 mL;

   c) 25 mL;

2) Na titulação de 24,98 mL de uma solução de HCl foram gastos 25,11 mL de solução de NaOH 0,1041 mols/L. Calcular a molaridade do HCl.

3) O teor verdadeiro de cloro num dado material é 33,30%, mas o resultado encontrado por um analista foi de 32,90%. Calcular o erro absoluto e o erro relativo do resultado.

4) O valor verdadeiro da concentração de uma solução é 0,1005 mols/L e o valor encontrado é 0,1010 mols/L. Calcular o erro absoluto e o erro relativo do resultado.

5) Um químico analítico fez as seguintes medidas do conteúdo de cobre em uma solução:

61,0	65,4	56,5	60,2	58,7	54,4	64,5	66,3	56,0	59,4	61,2	57,8
60,0	59,2	58,2	56,5	62,2	59,0	61,1	59,7	60,2	62,9	63,4	58,9
57,0	62,5	64,7	54,5	60,3	60,8	57,4	61,2	60,5	60,8	61,5	62,3
57,7	56,2	60,5	59,5	59,5	60,0	60,9	58,2	61,5	58,5	59 ,8	61,7
62,9	62,5	61,6	60,8	61,8	63,8	63,0	59,5	58,9	60,5	64,0	62,7

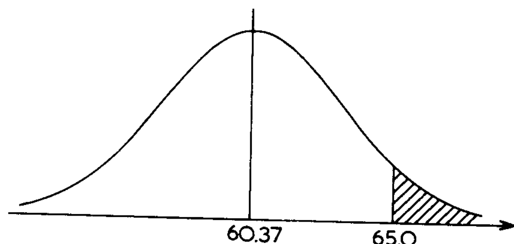
   a) Calcule a média e o desvio padrão.

   b) Complete a tabela de distribuição de freqüência abaixo:

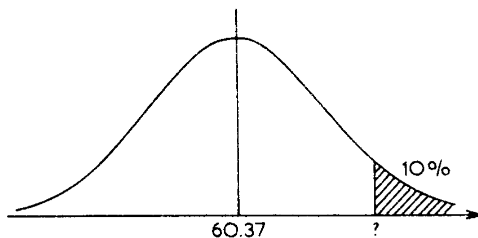
Concentração de Cobre (ppm)	Nº de Determinações	% de Determinações
54,0 a 54,9	2	3,3
55,0 a 55,9		
56,0 a 56,9		
57,0 a 57,9		
58,0 a 58,9		
59,0 a 59,9		
60,0 a 60,9		
61,0 a 61,9		
62,0 a 62,9		
63,0 a 63,9		
64,0 a 64,9		
65,0 a 65,9		
66,0 a 66,9		

   c) Faça um histograma da percentagem de determinações relacionando com a concentração de cobre.

d) Usando a tabela de distribuição normal, calcule a percentagem de determinações maiores do que 65,0 ppm:



e) Usando a tabela de distribuição normal, calcule que valor será excedido pelos 10% maiores valores.



6) Sabe-se que o teor de cálcio num composto varia de 50 a 60%. Após ter realizado um número muito grande de análises, um analista determinou que o desvio padrão relativo da determinação é de 3,0 partes por mil. Se o valor do resultado de uma análise isolada foi de 55,30% em Ca^{2+}, qual o intervalo que deve estar o valor verdadeiro do teor de cálcio nessa amostra, com uma probabilidade de 99,7%, admitindo-se a ausência de erros determinados?

7) Na análise de ferro em uma amostra, realizada segundo um dado método, um analista obteve as seguintes percentagens do elemento: 31,44; 31,42; 31,36 e 31,38%.

a) Calcular o desvio médio e o desvio padrão de uma simples medida e da média, em termos absolutos e relativos.

b) Calcular o intervalo em que deve estar a média da população, com um grau de confiança de 95%.

8) Os seguintes dados foram obtidos durante a determinação iodométrica de cobre num minério que contém 20,00% Cu:

Massa da amostra (g)	% Cu experimental
0,2500	20,80
1,000	20,20
0,6250	20,32
2,000	20,10
0,1250	21,60

Quais das seguintes afirmativas descreve corretamente os erros do método?

(a) O método contém um erro proporcional.

(b) O método contém apenas erros randômicos.

(c) Em cada uma dessas análises um erro constante de +0,0020 g está presente.

(d) O método contém um erro determinado negativo.

9) Os dados obtidos para a determinação volumétrica de Fe num minério correspondem à curva de distribuição normal. A média de um grande número de determinações é 18,12%, e o método tem um desvio padrão de 0,04%. Calcule o intervalo de 95% de confiança para o resultado, se ele for baseado numa única análise.

10) Um químico obteve os seguintes resultados para o conteúdo de álcool numa amostra de sangue: 0,084; 0,089 e 0,079% C_2H_5OH. Calcule os limites de confiança da média assumindo que:

a) Não existe conhecimento adicional a respeito da precisão do método.

b) Com base na larga experiência do analista, sabe-se que $s \rightarrow \sigma$ = 0,005% C_2H_5OH.

11) Para testar a performance de um espectrofotômetro, 60 leituras em replicata da percentagem de transmitância (T) de uma solução foram feitas. O desvio padrão desses dados foi de ±0,12% T. Quantas leituras em replicata devem ser feitas para cada medição subseqüente se o erro da média devido ao instrumento tiver que ser menor do que:

a) ±0,15% T com 99% de certeza?

b) ±0,15% T com 95% de certeza?

c) ±0,10% T com 99% de certeza?

d) ±0,10% T com 95% de certeza?

e) Quais são os limites de confiança para 95% e 99% de certeza para uma única medida?

12) Na análise de ferro contido em uma solução, usou-se nos cálculos um valor do volume da pipeta afetado por um erro de +1%. Nesta análise o elemento é determinado gravimetricamente na forma de Fe_2O_3. Entretanto, antes de ser pesado, o precipitado foi calcinado em uma temperatura na qual o óxido retém 2% de umidade. Calcular o erro resultante na concentração de ferro.

13) Supondo que o desvio padrão de uma simples leitura na balança analítica é ±0,0001 g, calcular o desvio padrão da pesagem de uma substância feita nesta balança.

14) Sabendo-se que o desvio padrão de uma leitura do menisco de uma bureta de 50,00 mL é de ±0,01 mL, calcular o desvio padrão de uma medida de volume com esta bureta.

15) {©Uma solução de NaOH 0,10 mols/L é padronizada com biftalato de potássio. Quando se usa 0,8000 g de biftalato de potássio, o volume de NaOH gasto é 40,00 mL e quando se usa 0,0800 g, o volume gasto é 4,00 mL. Calcular o desvio padrão relativo em cada caso. Que massa deve ser preferida na padronização de NaOH? Admite-se que o desvio padrão de uma leitura na balança analítica é de ±0,0001 g e o de uma leitura de menisco é de ±0,01 mL. O cálculo da molaridade de NaOH é feito seguindo a seguinte fórmula:

$$M = \frac{m}{MM_B \times V \times 10^{-3}}$$

onde: M = molaridade de NaOH em mols/L;

m = massa de biftalato de potássio em gramas;

MMB = massa molar do biftalato de potássio em gramas/mol;

V = volume da solução de NaOH gasto na padronização em mililitros.

16) Na determinação complexométrica do alumínio, um excesso de EDTA é colocado na solução contendo o analito, quelando o metal. O excesso de EDTA não reagido é titulado com sulfato de zinco. A percentagem de alumínio é calculada da seguinte forma:

$$P = \frac{\left(M_{EDTA} \times V_{EDTA} - M_{ZnSO_4} \times V_{ZnSO_4}\right) \times V_b \times MM_{Al}}{m \times V_a \times 10}$$

onde: P = percentagem de alumínio na amostra;

M_{EDTA} = molaridade do EDTA em mols/L;

V_{EDTA} = volume de EDTA adicionado à solução em mL;

M_{ZnSO4} = molaridade do $ZnSO_4$ em mols/L;

V_{ZnSO4} = volume de $ZnSO_4$ gastos na titulação em mL;

V_b = volume do balão volumétrico da amostra em mL;

MM_{Al} = massa molar do alumínio em g/mol;

m = massa da amostra em gramas;

V_a = volume da alíquota da amostra em mL.

0,7462 ± 0,0001 g de amostra foram pesados e diluídos num balão volumétrico de 1000,0 ± 0,8 mL. Uma alíquota de 25,00 ± 0,06 mL dessa solução foi tomada e transferida para um erlenmeyer. 50,00 ± 0,08 mL de EDTA 0,01032 ± 0,00009 mols/L foram adicionados e a solução foi titulada com 23,18 ± 0,40 mL de $ZnSO_4$ 0,01038 ± 0,00001 mols/L. Calcular a percentagem de alumínio na amostra e seu respectivo erro.

Obs.: considere a massa molar do alumínio uma constante (= 26,9815 g/mol) isenta de erro.

17) Aplique o teste-*Q* para determinar se algum dos seguintes resultados deve ser rejeitado:

a) 70,10; 69,62; 69,70

b) 70,10; 69,62; 69,70; 69,65

18) Uma análise de cobre, envolvendo dez determinações, resultou nos seguintes valores percentuais: 15,42; 15,51; 15,52; 15,53; 15,68; 15,52; 15,56; 15,53; 15,54 e 15,56. Determinar quais resultados requerem rejeição.

19) Benedetti-Pichler (*Mikrochemie Pregl Festschrift*, **6**, 1929) estudou a determinação gravimétrica de alumínio, em escala microanalítica, por precipitação com 8-hidroxiquinolina, aplicando o método à determinação do elemento em amostras de alúmen puro, $KAl(SO_4)_2.12H_2O$, variando de 1,7 a 6,5 mg. O teor de Al_2O_3 no alúmen é igual a 10,77%. Em uma série de nove determinações, foram achados os seguintes resultados: 10,74; 10,77; 10,73; 10,77; 10,81; 10,86; 10,77; 10,82 e 10,81% de Al_2O_3. Responda:

a) calcule a média e o desvio padrão.

b) usando o teste-*t* mostre se a diferença entre a média e o valor verdadeiro é ou não significativa. Pode essa diferença ser atribuída a um valor constante?

c) estipule os limites de confiança com 95% de certeza.

20) Os resultados obtidos por dois analistas para o conteúdo de carbono em um composto orgânico são dados abaixo:

Analista 1: 49,32; 49,41; 49,66; 49,45

Analista 2: 49,09; 49,08; 49,25; 49,13; 49,10; 49,19

Decida:

a) Se existe diferença significativa entre os desvios padrões dos dois analistas;

b) Se existe diferença significativa entre as médias dos dois analistas.

21) Partridge (*Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 422, 1945) aplicou o método absorciométrico do dietilditiocarbamato à determinação de cobre em ligas de alumínio e comparou os resultados de uma série de determinações com os obtidos, paralelamente, mediante aplicação do método eletrolítico considerado mais exato. Os dados obtidos são mostrados na tabela abaixo:

Amostra	Método eletrolítico (%)	Método absorciométrico (%)
1	0,96	0,98
2	2,51	2,56
3	2,65	2,63
4	3,30	3,33
5	3,61	3,61
6	3,95	3,92
7	4,02	4,02
8	4,07	4,07
9	4,09	4,11
10	4,11	4,12
11	4,20	4,23
12	4,22	4,23
13	4,22	4,23
14	4,37	4,39
15	4,53	4,52
16	4,60	4,58
17	6,75	6,74
18	7,62	7,65
19	7,86	7,88

a) calcule os desvios individuais para cada amostra, o desvio quadrático para cada amostra, o desvio médio ($\bar{d}$) e o somatório dos desvios quadráticos (Σd^2).

b) use o teste-*t* para dizer se a diferença dos resultados obtidos por esses dois métodos é ou não significativa.

Dica: $\Sigma(d-\bar{d})^2 = \Sigma d^2 - (\Sigma d)^2 / n$

22) Zielen (*Anal. Chem.*, **41**, 1.906, 1969) estudou a diferença direcional na padronização de sulfato de cério (IV) com trióxido de arsênio, segundo o método potenciométrico de Gleu, que compara resultados de titulações de arsênio (III) com cério (IV) (tilulação direta) e de titulações de cério (IV) com arsênio (III) (tilulação inversa). Os resultados são mostrados abaixo em miliequivalentes de Ce(IV) por grama de solução:

Titulação direta	Titulação inversa
0,098786	0,098819
0,098770	0,098821
0,098792	0,098824
0,098777	0,098807

Usando os métodos estatísticos que você conhece, conclua se a diferença observada é ou não significativa.

23) Um método de emissão espectroscópica para a determinação de Mn, Ni e Cr em aço foi testado analisando várias amostras de referência padrão (SRM = *standard reference material*) do National Bureau of Standards (NBS). Dos dados fornecidos abaixo, decida se há algum erro determinado em qualquer das análises para um nível de confiança de 95%. Assuma que os valores NBS estão corretos.

Elemento	Número de análises	Média (%)	Desvio padrão relativo (%)	Valor NBS (%)
Mn	6	0,52	4,1	0,59
Ni	7	0,38	3,2	0,37
Cr	8	0,084	5,2	0,078

24) Na determinação de cálcio por dois métodos, um método padrão A e um método potenciométrico B, os seguintes resultados foram obtidos com 6 amostras individuais. Determine se os dois métodos diferem significativamente um do outro com um grau de confiança de 95%. Assuma que os dois métodos tenham precisões similares.

	Ca (mg/100 mL)	
Amostra	Método padrão A	Método testado B
1	21,0	20,4
2	23,8	25,4
3	17,4	17,2
4	33,8	35,0
5	21,8	22,4
6	22,2	23,0

25) Os seguintes dados foram obtidos na determinação espectrofotométrica de ferro.

a) Determine os parâmetros a, b e r da linha de regressão linear.

b) Compute a concentração de ferro, em ppm de Fe, numa solução cuja absorvância (A) é de 0,452.

[Fe] (ppm)	**A**
1,0	0,240
2,0	0,460
3,0	0,662
4,0	0,876

Respostas:

1) a) $2,500 \times 10^{-3}$ mols b) $2,50 \times 10^{-3}$ mols c) $2,5 \times 10^{-3}$ mols

2) M = 0,1046 mols/L

3) absoluto = -0,40% relativo = -1,2%

4) absoluto = +0,0005 mols/L, relativo = +0,5%

5) a) $\bar{x}$ = 60,37% Cu, σ = 2,541 d) 3,4% e) 63,63 ppm

6) 55,30 ± 0,51%

7) a) $\bar{d}$ = 0,030% (abs.)
$\bar{d}$ = 1,0 ppm (rel.)
s = 0,037% (abs.)
s = 1,2 ppm (rel.)
$\bar{d}_{\bar{x}}$ = 0,015% (abs.)
$\bar{d}_{\bar{x}}$ = 0,48 ppm (rel.)
$s_{\bar{x}}$ = 0,019% (abs.)
$s_{\bar{x}}$ = 0,60 ppm (rel.)
b) 31,40 ± 0,17% Fe

8) (c)

9) 18,12 ± 0,08%

10) a) 0,084 ± 0,012% b) 0,084 ± 0,006%

11) a) 5; b) 3; c) 10; d) 6; e) ±0,24% T (95%) ±0,31% T (99%)

12) +1%

13) ±0,00014 g

14) ±0,014 mL

15) p/ 0,8000 g → $\pm 4,0 \times 10^{-4}$ p/ 0,0800 g → $\pm 3,9 \times 10^{-3}$

16) sem resposta

17) a) nenhum resultado deve ser desprezado b) o valor 70,10 deve ser desprezado

18) Os valores 15,42% e 15,68% devem ser desprezados

19) a) $\bar{x}$ = 10,79% σ = 0,0415 b) a diferença não é significativa e não pode ser atribuída a um erro constante
c) 10,79 ± 0,03%

20) a) $\bar{d}$ = 0,00842 $\sum d^2$ = 0,0090 b) a diferença é significativa

21) a diferença é significativa

22) deve haver erro determinado nas análises de Mn e Cr

23) a diferença não é significativa

24) a) a diferença não é significativa
b) a diferença é significativa

25) a) a = 0,2110; b = 0,0320 e r = 0,99988 b) 1,99

Gravimetria

Ricardo Bastos Cunha

Características principais:

- O constituinte a ser determinado é separado dos demais por Precipitação Química e pesado;
- A Precipitação é feita por adição de um reagente adequado à solução que contém o constituinte;
- Nem sempre o constituinte é pesado sob a mesma forma como foi precipitado;
- A substância resultante deve ser tão pouco solúvel nas condições de precipitação que esta pode ser considerada completa;
- A análise gravimétrica compreende basicamente 3 etapas:
  - conversão do analito numa substância insolúvel;
  - separação do precipitado;
  - pesagem do precipitado.

Fatores que podem influir na solubilidade dos precipitados:

- Efeito do Íon comum;
- pH;
- Temperatura;
- Solventes orgânicos;
- Tempo.

Características desejáveis do precipitado:

- Solubilidade desprezível nas condições de precipitação;
- Estrutura cristalina que assegure uma filtração e lavagem rápidas (quanto maior o cristal melhor);
- Baixa tendência de absorver substâncias estranhas;
- O precipitado deve ser ele mesmo uma forma adequada à pesagem ou ser facilmente conversível a uma.

Características desejáveis da forma de pesagem:

- A composição da forma de pesagem deve corresponder exatamente a uma fórmula química;
- A forma de pesagem deve ser quimicamente estável;
- Quanto menor a proporção do constituinte na forma de pesagem melhor, porque os erros de pesagem incidem de maneira menos acentuada no resultado final.

ALGUNS PRECIPITANTES INORGÂNICOS USADOS EM GRAVIMETRIA

[a]Os elementos precipitados devem estar em seus estados de oxidação específicos.

Reagente precipitante	**Elemento precipitado**[a]	**Forma de precipitação**	**Forma de pesagem**
NH_3	Al	$Al(OH)_3$	Al_2O_3
	Be	$Be(OH)_2$	BeO
	Fe	$Fe(OH)_3$	Fe_2O_3
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	Ba	$BaCrO_4$	$BaCrO_4$
	Pb	$PbCrO_4$	$PbCrO_4$
$(NH_4)_2C_2O_4$	Ca	$CaC_2O_4{\cdot}H_2O$	$CaCO_3$
	Mg	MgC_2O_4	$MgCO_3$
	Zn	ZnC_2O_4	$ZnCO_3$
$(NH_4)_2HPO_4$	Al	$AlPO_4$	$AlPO_4$
	Ca	$Ca_3(PO_4)_2$	$CaSO_4$
	Mg	$MgNH_4PO_4{\cdot}6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$
	Mn	$MnNH_4PO_4{\cdot}H_2O$	$Mn_2P_2O_7$
	Zn	$ZnNH_4PO_4{\cdot}H_2O$	$Zn_2P_2O_7$
	Zr	$Zr(HPO_4)_2$	$ZrqP_2O_7$
$BaCl_2$	S	$BaSO_4$	$BaSO_4$
HCl	Ag	AgCl	AgCl
	Bi	BiOCl	BiOCl
H_2S	Bi	Bi_2S_3	Bi_2O_3
	Cd	CdS	$CdSO_4$
	Cu	CuS	CuO
	Hg	HgS	HgS
	Mo	MoS_3	MoO_3
	Sn	SnS	SnO_2
	Zn	ZnS	ZnO
$HClO_4$	Nb	Nb_2O_5	Nb_2O_5
	Si	SiO_2	SiO_2
	Ta	Ta_2O_5	Ta_2O_5
$AgNO_3$	Cl	AgCl	AgCl
	Br	AgBr	AgBr
	I	AgI	AgI
H_2SO_4	Ba	$BaSO_4$	$BaSO_4$
	Pb	$PbSO_4$	$PbSO_4$
	Sr	$SrSO_4$	$SrSO_4$
	W	WO_3	WO_3

ALGUNS PRECIPITANTES ORGÂNICOS USADOS EM GRAVIMETRIA

[a]Os reagentes são especialmente úteis na determinação dos elementos mostrados em negrito.

[b]Os elementos precipitados devem estar em seus estados de oxidação específicos.

Nome	**Estrutura**	**Elementos precipitados[a,b]**
α-benzoinoxima (cuproina)		Bi, **Cu**, Mo, Zn
Dimetilglioxima		**Ni**, Pd
8-Hidroxiquinolina (8-quinolinol ou oxina)		**Al**, Bi, Cd, Cu, Fe, **Mg**, Pb, Ti, U, **Zn**
Nitron		ClO_4^-, **NO_3^-**
1-Nitroso-2-naftol		Bi, Cr, **Co**, Hg, Fe
Tetrafenilborato de sódio	$Na^+B(C_6H_5)_4^-$	Ag^+, Cs^+, **K^+**, NH^+, Rb^+, cátions grandes univalentes
Cloreto de tetrafenilarsônio	$(C_6H_5)_4As^+Cl^-$	**ClO_4^-**, MnO_4^-, MoO_4^-, **ReO_4^{2-}**, WO_4^{2-}

REAGENTES SELECIONADOS USADOS EM PRECIPITAÇÕES HOMOGÊNEAS

Reagente	Íon precipitante gerado	Elementos precipitados[a]
8-Acetoxiquinolina	(8-hidroxiquinolato)	Al, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Pb, Ti, U, Zr
Dietiloxalato	$C_2O_4^{2-}$	Mg, Ca, Zn
Dimetilsulfato	SO_4^{2-}	Ba, Pb, Sr, W
Tioacetamida	S^{2-}	Bi, Cu, Cd, Mo, Sn, Zn
Trimetilfosfato	PO_4^{3-}	Al, Hf, Zr
Uréia	OH^-	Al, Be, Fe

[a]Os elementos precipitados devem estar em seus estados de oxidação específicos.

Cálculos:

A percentagem do analito na amostra pode ser calculada da seguinte maneira:

$$P = \frac{m}{M} \times F \times 100$$

onde: P = percentagem em massa do analito;

m = massa da substância pesada (forma de pesagem);

M = massa da amostra tomada para análise;

F = fator gravimétrico.

Quase nunca a massa do precipitado ou do resíduo resultante do tratamento a que for submetido o precipitado d·, diretamente, a massa do constituinte tal como ele deve ser expresso. Por isso, deve-se calcular o fator gravimétrico, que corrige essa diferença. O fator gravimétrico pode ser definido assim:

$$F = \frac{\text{massa molar do analito}}{\text{massa molar da forma de pesagem}}$$

Ex. 1: fator gravimétrico do enxofre pesado como sulfato de bário:

$$F = \frac{MM_S}{MM_{BaSO_4}} = \frac{32,07}{233,34} = 0,1374$$

Ex. 2: fator gravimétrico do fósforo pesado como pirofosfato de magnésio:

$$F = \frac{MM_{2P}}{MM_{Mg_2P_2O_7}} = \frac{2 \times 31,04}{222,7} = 0,2787$$

Quando a amostra chega úmida no laboratório, o que é muito freqüente, temos de descontar a umidade na massa do material, a percentagem do analito pode ser calculada diretamente da fórmula:

$$\%A_S = \frac{\%A_U \times 100}{100 - \%U}$$

onde: $\%A_S$ = percentagem do analito na amostra seca

$\%A_U$ = percentagem do analito na amostra úmida

$\%U$ = percentagem de umidade

O Efeito do Íon Comum:

Na precipitação do íon cloreto com nitrato de prata, a constante do produto de solubilidade do sal formado pode ser dada por:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$$

Quando a solução estiver saturada, temos que:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = s \;\Rightarrow\; s^2 = 10^{-10} \;\Rightarrow\; s = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mols/L}$$

A solubilidade de um precipitado é diminuída pela adição de um excesso de precipitante ou pela presença de um eletrólito contendo um íon comum ao precipitado. Por exemplo, calculemos a solubilidade do AgCl em $AgNO_3$ 10^{-4} mols/L:

$$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-10} \;\Rightarrow\; [Cl^-] = \frac{10^{-10}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-10}}{10^{-4}} = 10^{-6} \text{ mols/L}$$

Como vemos, a solubilidade diminuiu dez vezes em relação à solução aquosa. Analogamente, a solubilidade diminuiria cem vezes em $AgNO_3$ 10^{-3} mols/L e mil vezes em $AgNO_3$ 10^{-2} mols/L.

Se quisermos impetrar um maior rigor matemático, temos que considerar o cloreto e a prata resultantes da própria dissociação do AgCl. Assim:

$$[Ag^+] = 10^{-4} + x \quad \text{e} \quad [Cl^-] = x$$

$$\therefore\; (10^{-4} + x)x = 10^{-10} \;\Rightarrow\; x^2 + 10^{-4}x - 10^{-10} = 0$$

$$\Rightarrow\; x = \frac{-10^{-4} + \sqrt{(10^{-4})^2 - 4(-10^{-10})}}{2} = 0{,}99 \times 10^{-6} \text{ mols/L}$$

Concluímos que a adição de um excesso do agente precipitante é desejável, não só para garantir a total precipitação do analito, mas também porque a solubilidade do precipitado cai a um valor negligenciável. Entretanto, não se pode abusar dessa vantagem, pois o excesso demasiado é indesejável por causa do efeito salino e da formação de íons complexos.

Por causa do efeito do íon comum, a lavagem dos precipitados é feita sempre com soluções diluídas de eletrólitos que possuam um íon comum com o precipitado. Entretanto esse eletrólito deve ser volátil, para se desprender na dessecação ou na calcinação.

O efeito salino:

O produto de solubilidade do sal MA pode ser dado por:

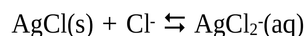
$$K = a_{M^+} \times a_{A^-} = f_{M^+}[M^+] \times f_{A^-}[A^-]$$

$$\therefore K_{ps} = [M^+][A^-] = \frac{K}{f_{M^+} \times f_{A^-}}$$

O termo $K/f_{M^+}.f_{A^-}$ aumenta com a concentração salina. A presença de um eletrólito que não possua o íon comum aumenta a solubilidade do sal.

O efeito da formação de íon complexo:

- Alguns precipitados têm a tendência de formar íons complexos quando a concentração de um de seus íons formadores for muito elevada. O cloreto de prata, por exemplo, aumenta sua solubilidade em soluções muito concentradas de cloreto de sódio devido à formação do íon complexo:



$AgCl(s) + Cl^- \leftrightarrows AgCl_2^-(aq)$

O Efeito do pH:

- A solubilidade de um precipitado em determinado pH pode ser calculada a partir do Ka de seu ácido conjugado.
- O efeito do pH para precipitados de sais de ácidos fortes segue o mesmo princípio do efeito salino.
- Para precipitados de sais de ácidos fracos o pH também tem grande influência. Por exemplo, arsenatos, fosfatos, cromatos, carbonatos e oxalatos são solúveis em soluções ácidas.
- De uma maneira geral, quanto menor é o pH, maior é a seletividade da reação.

O efeito da temperatura:

O aumento da temperatura gera dois efeitos, um desejável e outro indesejável:

- Se de um lado aumenta a solubilidade dos precipitados;
- Por outro lado diminui a viscosidade da solução, o que assegura uma filtração mais rápida.

O efeito da presença de solventes orgânicos:

- A presença de solventes orgânicos miscíveis diminui, em alguns casos enormemente, a solubilidade do precipitado.
- Efeito colateral: existe a possibilidade de precipitação de outros eletrólitos.

O efeito do tempo:

- De maneira geral, quanto maior o tempo, mais completa é a precipitação.

O Mecanismo de Precipitação:

A precipitação é um processo que ocorre em três estágios principais:

- ✓ nucleação;
- ✓ crescimento do cristal;
- ✓ envelhecimento do precipitado.

- Nucleação: formação, em solução supersaturada, do menor agregado de moléculas capaz de crescer dentro de uma partícula maior do precipitado.
- Período de indução: tempo entre a adição do reagente precipitante e a aparição visual do precipitado. Quanto mais concentrada for a solução, menor é o período de indução.

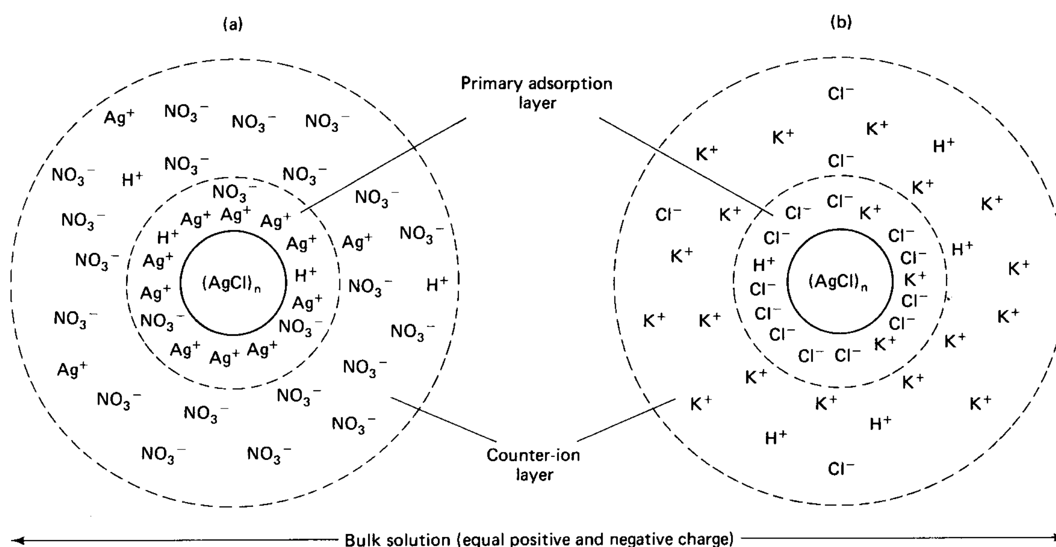
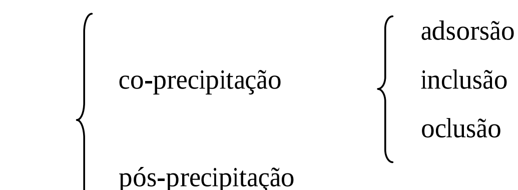


Figure 4-1 Colloidal silver chloride particles: (a) in a solution of $AgNO_3$; (b) in a solution of KCl.

As principais fontes de impurezas nas precipitações gravimétricas são:



- adsorsão: adsorsão superficial de íons comuns existentes na solução e, secundariamente, de íons estranhos.
- oclusão: as partículas primárias adsorvem no momento de sua formação, e durante o envelhecimento, substâncias estranhas presentes na solução.
- inclusão: um íon estranho substitui o íon do analito durante o processo de envelhecimento. O crescimento lento do cristal reduz este tipo de co-precipitação.
- pós-precipitação: formação de uma segunda substância insolúvel num precipitado existente.

	Co-precipitação	**Pós-precipitação**
Maior tempo de contato do precipitado com a água mãe	contaminação diminui	contaminação aumenta
Rapidez na agitação da solução	contaminação diminui	contaminação aumenta
Possibilidade da contaminação ser muito grande	pequena	razoável

Crescimento x Nucleação:

- Partículas grandes → são retidas por filtros porosos que permitem um rápido fluxo de líquido.
- Partículas pequenas → requerem filtros de poro pequeno, onde o líquido atravessa mais lentamente e estão mais sujeitos ao entupimento.

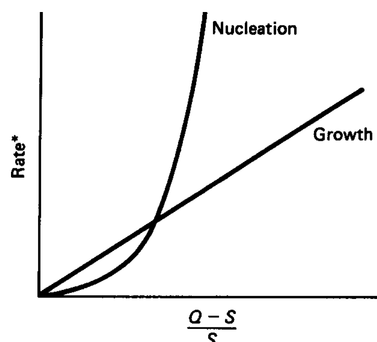


Figure 4-2 Effect of supersaturation ratio on rate of nucleation and crystal growth.

☞ Como favorecer o crescimento em detrimento da nucleação?

$$\frac{C-S}{S} = \text{razão de supersaturação}$$

onde: C = concentração do soluto

S = solubilidade de equilíbrio

☞ Para manter a razão de supersaturação sempre pequena:

- ✓ uso de soluções diluídas;
- ✓ adição lenta de reagente precipitante;
- ✓ agitação da solução;
- ✓ trabalhar à quente.

☞ A suspensão coloidal é indesejável, mas partículas coloidais podem coagular em partículas largas e filtráveis reduzindo-se o tamanho da dupla camada elétrica através de:

- ✓ aumento da força iônica pela adição de um eletrólito solúvel;
- ✓ aquecimento da solução;
- ✓ agitação da solução.

➷ Digestão do precipitado: o aquecimento do precipitado ainda na solução precipitante faz com que os cristais (precipitados cristalinos) se redissolvam e reprecipitem sob condições de equilíbrio, gerando partículas maiores e mais puras.

➷ Precipitação em solução homogênea: o precipitante, ao invés de ser adicionado, é produzido lentamente no seio da solução através de uma reação química homogênea. Quanto mais lenta for a reação, maiores serão os cristais formados, resultando num precipitado denso e prontamente filtrável. Além disso a co-precipitação é reduzida a um mínimo.

Separação do precipitado:

A separação do precipitado da solução precipitante se faz através da filtração do mesmo, a qual existem três modalidades:

- ✓ filtração em papel;
- ✓ filtração em vidro sinterizado;
- ✓ filtração em porcelana sinterizada.

- **Papel de filtro:**
  - Vantagens: baixo custo e é disponível em várias porosidades diferentes.
  - Desvantagens: reagem com ácidos e bases fortes e com alguns agentes oxidantes, racham quando submetidos a vácuo, não se consegue secá-los a peso constante (têm que ser queimados antes da pesagem).
- **Vidro sinterizado:**
  - Vantagens: permitem o uso de sucção para acelerar a filtração e suportam temperaturas de até 500ºC.
  - Desvantagens: maior custo e só são disponíveis em três porosidades diferentes.
- **Porcelana sinterizada:**
  - Vantagens: permitem o uso de sucção para acelerar a filtração e suportam temperaturas de até 1.200ºC.
  - Desvantagens: maior custo e só são disponíveis em três porosidades diferentes.

Lavagem do Precipitado:

- Precipitados gelatinosos ou floculados: lavar com solução diluída de um eletrólito que impeça o precipitado de se tornar coloidal e que seja facilmente separável. Usa-se, geralmente, sais de amônio.
- Precipitados cristalinos: lavar com solução que contenha um íon comum com o precipitado.
- Precipitados que são sais de ácidos fracos: lavar com solução levemente alcalina.
- Precipitados que são sais de bases fracas: lavar com solução levemente ácida.
  - Peptização: quando um precipitado coloidal é lavado com água, os íons da 1ª camada de adsorsão não são afetados devido à sua grande atração aos íons do cristal, mas o eletrólito na camada do contra-íon é lavado. Esta camada então cresce em volume e as grandes força repulsivas responsáveis pelo estado coloidal são restabelecidas, resultando em perdas do precipitado através do filtro.
    - Solução: lavar o precipitado não com água pura, mas com uma solução de um eletrólito volátil.

Secagem do precipitado:

A água presente nos precipitados pode ser classificada da seguinte forma:

- Adsorvida: adsorvida à superfície sólida do precipitado. Sua quantidade depende da umidade atmosférica;
- Ocluída: formando solução sólida com o precipitado ou presente em cavidades dos cristais;
- Sorvida: a água associa-se com substâncias que têm uma grande superfície interna;
- Essencial: água de hidratação, cristalização ou constituição. Ex.: $CaC_2O_4.H_2O$, $Mg(NH_4)PO_4.6H_2O$, $Ca(OH)_2$ ($Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$), etc.

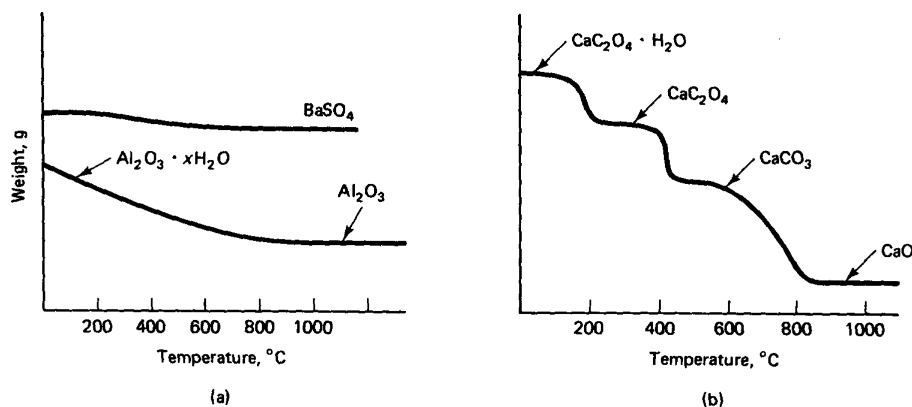


Figure 4-3 Thermogravimetric curves.

Resumo das Condições de Precipitação:

- Fazer a precipitação em solução diluída.
- Adicionar os reagentes lentamente e com agitação.
- Trabalhar à quente.
- Digerir o precipitado pelo tempo que for necessário (tipicamente 12 horas), de preferência em banho-maria.
  - Exceções: nos casos em que possa ocorrer pós-precipitação, a digestão prolongada não é desejável. Para precipitados amorfos ou gelatinosos a digestão não tem muito efeito.
- Lavar o precipitado com solução diluída de um eletrólito apropriado.
- Se houver co-precipitação, redissolver e reprecipitar em um solvente adequado.

Escopo do Método:

- {©Sensibilidade: a balança analítica é capaz de pesar uma quantidade de material muito menor do que o que pode ser precipitado, filtrado e lavado sem perda significativa. Logo, a sensibilidade do método é limitada a estes três processos supracitados. Aumentando a quantidade de amostra analisada, aumenta-se também a quantidade de precipitado produzida, o que, teoricamente, diminui o erro relativo devido à perda de precipitado. Entretanto, esse procedimento implica no aumento de volume e, consequentemente, complica o manuseio do precipitado. A gravimetria é adequada para amostras cuja concentração do analito supere 1%, mas pode ser, em determinados casos, útil para amostras com concentrações de até 0,1%.
- Precisão: aí reside a grande vantagem da gravimetria sobre todos os outros métodos quantitativos (inclusive instrumentais). Consegue-se uma grande precisão nas determinações gravimétricas (a balança analítica fornece 5 algarismos significativos para amostras pesando mais de 1 g), podendo chegar a um erro relativo tão baixo quanto 0,1%.
- Seletividade: a gravimetria é restrita principalmente a substâncias inorgânicas e geralmente não é muito seletiva. Muitas amostras requerem um tratamento intensivo para remoção de interferentes, o que pode comprometer a precisão, já que qualquer manipulação da amostra resulta em perda do analito.
- Praticidade: os métodos gravimétricos tendem a ser demorados, tediosos e impassíveis de automação, tornando a análise gravimétrica uma das mais difíceis de realização de todos os métodos quantitativos.
- Tempo: uma determinação gravimétrica típica demora de 3 a 6 horas para ser efetuada, em etapas impossíveis de serem automatizadas. Esse método não deve ser escolhido quando o resultado tiver de ser obtido rapidamente ou quando um número grande de amostras tiver de ser analisado.
- Custo: o custo relativo a reagentes e equipamento é relativamente pequeno, mas o custo com mão-de-obra é elevado devido ao tempo longo de análise e ao preparo técnico requerido.

Lista de Exercícios - Gravimetria

1) Uma amostra de 0,8552 g de uma liga de cobre é tratada com HNO3 8 mols/L e filtrada. O precipitado é calcinado gerando um resíduo de 0,0632 g de SnO2. O zinco é determinado tomando-se metade do filtrado e precipitando como ZnNH4PO4, cuja calcinação formou 0,2231 g de Zn2P2O7. O cobre foi determinado como CuSCN usando-se a outra metade do filtrado, gerando um precipitado de 0,5874 g. Calcule a percentagem de estanho, zinco e cobre na amostra.

2) Uma série de amostras das quais se sabe conter entre 20,0 e 48,0% de sulfato é analisada gravimetricamente pelo método do sulfato de bário. Responda:

   a) Qual é a massa mínima de amostra que deve ser tomada para assegurar que o precipitado de $BaSO_4$ pese pelo menos 0,3125 g?

   b) Qual será a massa máxima de $BaSO_4$ que pode ser obtida a partir da massa de amostra calculada acima?

3) Bicarbonato de sódio é convertido a carbonato de sódio por calcinação, de acordo com a seguinte reação:

   $2NaHCO_3 \leftrightarrows Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow_{\Delta}$

   A calcinação de 0,4827 g de amostra impura de $NaHCO_3$ rendeu um resíduo pesando 0,3189 g. Supondo que as impurezas da amostra não são voláteis à temperatura de calcinação, calcule a percentagem de $NaHCO_3$ na amostra.

4) O cloreto de NaClOn é convertido, mediante tratamento apropriado, a íon cloreto, que é precipitado como AgCl. Se 0,2502 g de amostra gera 0,3969 g de AgCl, calcule o valor de n.

5) Uma amostra de solo contém 2,60% de umidade e 19,88% de Al2O3 na forma como ela foi enviada para análise. Qual deve ser a percentagem de Al2O3:

   a) após secagem da amostra.

   b) após reduzir a umidade a 0,55% por secagem ao ar.

6) Uma amostra de calcário pesando 0,8904 g produziu 0,0426 g de R_2O_3 (Fe_2O_3 + Al_2O_3). Por análise volumétrica, foi encontrado que o calcário continha 1,75% de Fe_2O_3. Calcule a percentagem de Al_2O_3 e Al na amostra.

7) Uma amostra pesando 0,2025 g, consistindo apenas de $BaCl_2$ e KCl requer 20,25 mL de $AgNO_3$ 0,1200 mols/L para a precipitação quantitativa do cloreto. Calcule a percentagem de Ba e K na amostra.

8) Um químico estava determinando cálcio numa amostra de minério pesando 0,6735 g, e que também contém manganês, quando observou que o CaO pesado (0,2432 g) não estava completamente branco. Desconfiado, analisou o calcinado (CaO) e encontrou 0,0183 g de manganês. Dado que o manganês existe como Mn_3O_4 em calcinados, calcule a percentagem de cálcio no minério.

9) Uma amostra de sal de Mohr [$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4$] é analisada para checar sua validade como padrão primário para ferro. A calcinação de 1,5000 g de amostra rendeu 0,3016 g de Fe_2O_3. Calcule:

   a) a pureza da amostra.

   b) a percentagem de ferro na amostra.

10) Na determinação gravimétrica de ferro num minério contendo FeS_2, a massa final pesada de Fe_2O_3 foi de 0,3117 g. Qual é a massa de ferro na amostra original expressa como:

   a) Fe

   b) FeO

   c) FeS_2

11) Uma amostra pesando 0,2970 g e contendo alumínio gerou 0,3227 g de hidroxiquinolato de alumínio $[Al(C_9H_6ON)_3]$. Calcule a percentagem de alumínio na amostra.

12) Um químico recebeu em seu laboratório um sal de fórmula desconhecida $Na_2S_xO_6$. Com o intuito de determinar o enxofre, ele procedeu à sua precipitação como sulfato de bário, conseguindo obter 0,3570 g de precipitado a partir de 0,1028 g de sal. Calcule o valor de x.

14) Na determinação gravimétrica de ferro em 0,6225 g de um minério, foi encontrado que o minério contém 12,69% de Fe. Mais tarde, o químico descobriu que ele usou um filtro comum ao invés do mais recomendável filtro livre de cinzas. Para corrigir o resultado errôneo, ele aqueceu um outro filtro comum idêntico, provocando a formação de 0,0029 g de cinzas. Qual é a percentagem real de ferro na amostra?

15) Um estudante determinou cloreto numa amostra mas esqueceu-se de secá-la antes. Ele encontrou 20,35% de cloro na amostra, mas o valor correto era 20,38%. Calcule a percentagem de umidade na amostra.

<u>Respostas:</u>

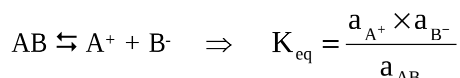
1) Sn = 5,821%; Zn = 22,39% e Cu = 71,77%
2) a) 0,6431 g; b) 0,7355 g
3) 90,87%
4) 2
5) a) 20,41% e b) 20,30%
6) Al_2O_3 = 3,03% e Al = 1,60%
7) Ba = 24,46% e K = 32,99%
8) 23,11%
9) a) 71,37% e b) 14,07%
10) a) 0,2181 g; b) 0,2803 g e c) 0,4675 g
11) 6,38%
12) 2
13) 40,7% Cl; 13,2% I
14) 12,36%
15) 0,147%

Volumetria Ácido-Base

Ricardo Bastos Cunha

Coeficiente de Atividade:

A Lei de Ação das Massas pressupõe que as concentrações efetivas ou massas ativas dos componentes correspondem às concentrações estequiométricas, o que, segundo a moderna termodinâmica, não é rigorosamente verdade. Por exemplo, para um eletrólito binário, temos:



$$AB \leftrightarrows A^+ + B^- \quad \Rightarrow \quad K_{eq} = \frac{a_{A^+} \times a_{B^-}}{a_{AB}}$$

onde K_{eq} é a constante de dissociação termodinâmica ou verdadeira e *a* é a atividade do íon em solução, a qual pode ser definida como:

$a_{A+} = \gamma_{A+} \cdot [A^+]$

onde γ_{A+} é chamado de coeficiente de atividade do íon em solução[1]. Assim:

$$K_{eq} = \frac{\gamma_{A^+}[A^+] \times \gamma_{B^-}[B^-]}{\gamma_{AB} c} = \frac{\gamma_{A^+}\,\gamma_{B^-}}{\gamma_{AB}} \times \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

A equação acima é chamada de Lei da Ação das Massas Aplicável aos Eletrólitos Fracos. O coeficiente de atividade varia com a concentração do eletrólito.

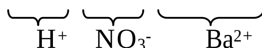
A força iônica de uma solução é uma medida do campo elétrico sobre essa solução. É representada pela letra I e pode ser definida como:

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i z_i^2$$

onde c_i é a concentração iônica em mols/L e z_i é a valência do íon.

Exemplo: *calcular a força iônica de uma solução de HNO_3 0,1 mols/L contendo $Ba(NO_3)_2$ 0,2 mols/L.*

$I = 0{,}5\,(0{,}1 + 0{,}5 + 0{,}2 \times 2^2) = 0{,}7$



Pode-se, em relação ao coeficiente de atividade, fazer-se duas afirmações:

- O coeficiente de atividade depende da força iônica total da solução.
- O coeficiente de atividade de moléculas não ionizadas e de eletrólitos fracos (diluídos) são muito próximos da unidade (força iônica pequena).

[1] O coeficiente de atividade é representado pela letra grega γ quando a concentração é dada em mols/L (molaridade), pela letra y quando a mesma é fornecida em mols/kg (molalidade) e pela letra f quando a concentração figura como fração molar.

Equilíbrio Ácido-Base em Água:

Considerando o ácido acético, um eletrólito fraco, temos que a constante de dissociação ácida para esse ácido é dada por:

$$K_{eq} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Suponhamos que 1 mol do ácido seja dissolvido em V litros de água. Se α for o grau de ionização, no equilíbrio teremos:

$$[CH_3COOH] = \frac{1-\alpha}{V} \quad ; \quad [CH_3COO^-] = \frac{\alpha}{V} \quad ; \quad [H^+] = \frac{\alpha}{V}$$

$$\therefore \quad K_{eq} = \frac{\frac{\alpha}{V} \times \frac{\alpha}{V}}{\frac{(1-\alpha)}{V}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

Como V = 1/C, onde C é a concentração em mols/L:

$$K_{eq} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

A equação acima é chamada de Lei da Diluição de Ostwald.

Se quisermos imprimir um maior rigor matemático, temos que fazer:

$$K_{eq} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \times \frac{\gamma_{H^+} \times \gamma_{CH_3COO^-}}{\gamma_{CH_3COOH}}$$

Para eletrólitos muito fracos e apenas levemente ionizados, a expressão acima se reduz a $\alpha^2 = K_{eq}.V$. Portanto, para quaisquer dois ácidos ou bases fracos, a um dado volume V, temos:

$$\alpha_1 = \sqrt{K_1 V} \quad ; \quad \alpha_2 = \sqrt{K_2 V} \quad \Rightarrow \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

☞ Para cada dois eletrólitos fracos e levemente dissociados em diluições iguais, os graus de dissociação são proporcionais às raízes quadradas das respectivas constantes de ionização.

Exemplo: *Calcular as concentrações de HS^- e S^{2-} em uma solução de H_2S 0,1 mols/L. (Dado: $K_1 = 1,0 \times 10^{-7}$ mols/L e $K_2 = 1,0 \times 10^{-14}$ mols/L)*

Temos as seguintes constantes de ionização:

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad (1) \qquad\qquad K_2 = \frac{[H^+][S^{-2}]}{[HS^-]} \quad (2)$$

A eletronegatividade da solução impõe que tenhamos:

$$[H^+] = [HS^-] + 2[S^{2-}] + [OH^-] \qquad (3)$$

Como a solução é ácida, $[OH^-] << [HS^-] + 2[S^{2-}]$, logo a equação (3) se reduz a:

$$[H^+] \approx [HS^-] + 2[S^{2-}] \qquad (4)$$

Como K_2 é muito pequeno, podemos desprezar $[S^{2-}]$, ficando com:

$$[H^+] \approx [HS^-] \qquad (5)$$

Sabemos também que:

$$[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = 0,1 \qquad (6)$$

Como K_1 também é muito pequeno, temos que $[S^{2-}] << [HS^-] << [H_2S]$, logo:

$$[H_2S] \approx 0,1 \qquad (7)$$

Substituindo (5) e (7) em (1), ficamos com:

$$[H^+]^2/0,1 = 1x10^{-7} \quad \Rightarrow \quad [H^+] = [HS^-] = 1,0 \text{ x } 10^{-4} \text{ mols/L} \qquad (8)$$

Substituindo esses valores em (2):

$$\frac{1,0\times10^{-4}\times\left[S^{-2}\right]}{1,0\times10^{-4}} = 1,0\times10^{-14} \quad \Rightarrow \quad [S^{2-}] = 1,0 \text{ x } 10^{-14} \text{ mols/L} \qquad (9)$$

Multiplicando K_1 x K_2, temos que:

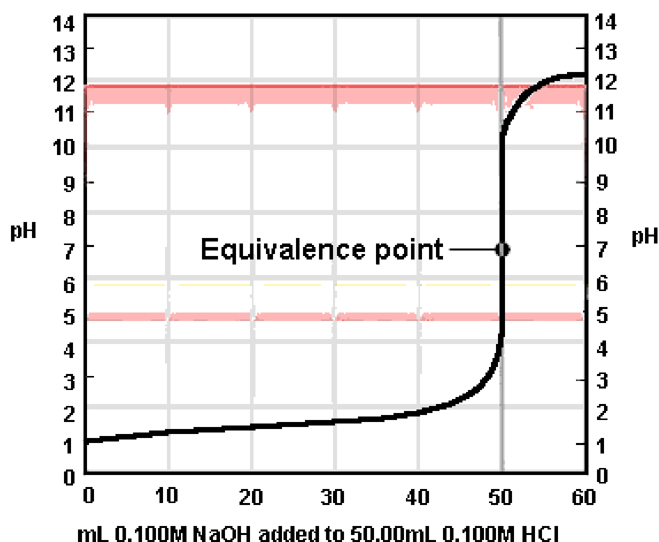
$$\frac{\left[H^+\right]^2\left[S^{-2}\right]}{\left[H_2S\right]} = 1,0\times10^{-21} \quad \Rightarrow \quad \left[S^{-2}\right] = \frac{1,0\times10^{-22}}{\left[H^+\right]^2} \qquad (10)$$

Se dobrarmos a concentração de H^+ pela adição de um ácido forte, a concentração de S^{2-} será reduzida a 1/4 de seu valor original.

<u>Titulação de um Ácido Forte com uma Base Forte:</u>

Uma curva de titulação é um gráfico do pH como uma função da quantidade de titulante (ácido ou base) adicionada.

O gráfico abaixo é um exemplo de uma curva de titulação, produzida quando uma base forte é adicionada a um ácido forte:

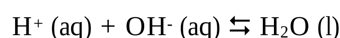


Esta curva mostra como o pH varia quando NaOH 0,100 mols/L é adicionado a HCl 0,100 mols/L. Note que o pH aumenta lentamente no início, entretanto, próximo ao ponto de equivalência, sobe rapidamente.

No ponto de equivalência, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ e, portanto, pH = 7,00. Se quisermos, entretanto, saber o pH em qualquer ponto fora do ponto de equivalência, temos que proceder alguns cálculos.

<u>Exemplo</u>: *Qual é o pH quando 49,00 mL de NaOH 0,100 mols/L é adicionado a 50,00 mL de HCl 0,100 mols/L?*

Como se trata de uma titulação de um ácido forte por uma base também forte, a reação pode ser assim simplificada:



$H^+ (aq) + OH^- (aq) \leftrightarrows H_2O (l)$

O número inicial de mols de H^+ na solução é:

$50,00 \text{ x } 10^{-3} \text{ L x } 0,100 \text{ mols/L} = 5,00 \text{ x } 10^{-3}$ mols

O número de mols de OH^- adicionado é:

$49{,}00 \times 10^{-3}$ L x 0,100 mols/L = $4{,}90 \times 10^{-3}$ mols

A quantidade de H^+ que sobra na solução é igual a:

$(5.00 \times 10^{-3}) - (4.90 \times 10^{-3}) = 1.0 \times 10^{-4}$ mols H^+ (aq)

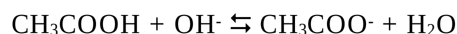
O volume total da solução é 0,04900 L + 0,05000 L = 0,09900 L, logo:

$[H^+] = \{1{,}0 \times 10^{-4}$ mols / 0,09900 L $\} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mols/L

pH = **3,00**

<u>Titulação de um Ácido Fraco com uma Base Forte:</u>

Tomemos como exemplo a titulação do ácido acético com NaOH:



$CH_3COOH + OH^- \leftrightarrows CH_3COO^- + H_2O$

A constante de hidrólise do íon acetato é dada por:

$$K_h = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

A constante de dissociação ácida para o ácido acético é dada por:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Assim:

$$K_h = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[H^+][OH^-][CH_3COOH]}{[H^+][CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$\therefore \quad K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \Rightarrow \quad pK_h = pK_w - pK_a$$

Em uma solução de acetato puro, temos que $[CH_3COOH] = [OH^-]$. Se a concentração do sal for C, teremos:

$$K_h = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C} = \frac{K_w}{K_a} \quad \Rightarrow \quad [OH^-] = \sqrt{C \times K_w / K_a}$$

como $$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad \Rightarrow \quad [H^+] = \frac{K_w \times K_a^{1/2}}{C^{1/2} \times K_w^{1/2}} = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{C}}$$

$$\therefore \quad pH = \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}pC$$

A equação acima é usada para calcular o pH da solução no ponto de equivalência. Fora do ponto de equivalência tem-se que usar a lei da ação das massas:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow [H^+] = \frac{[CH_3COOH] \times K_a}{[CH_3COO^-]} \Rightarrow pH = pK_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

genericamente: $$pH = pK_a + \log\frac{[sal]}{[ácido]}$$

Exemplo 1: *Calcular o pH inicial na titulação de 50,00 mL de ácido acético 0,100 mols/L com NaOH 0,100 mols/L?*

Se considerarmos desprezível a dissociação do ácido, teremos:



$[C_2H_3O_2^-] = [H^+]$ e $[HC_2H_3O_2] = 0,100$

Assim:

$[H^+]^2 / 0,1 = 1,82 \times 10^{-5} \Rightarrow [H^+] = (1,82 \times 10^{-6})^{1/2} = 1,35 \times 10^{-3}$

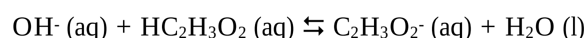
$\therefore$ pH = -log (1,35 x 10^{-3}) = **2,87**

Exemplo 2: *Qual é o pH quando 30,00 mL de NaOH 0,100 mols/L é adicionado a 50,00 mL de ácido acético 0,100 mols/L?*

O número inicial de mols de $HC_2H_3O_2$ na solução é:

50,0 x 10^{-3} L x 0,100 mols/L = 5,00 x 10^{-3} mols $HC_2H_3O_2$

Analogamente, existem 3,00 x 10^{-3} mols de OH^- devido ao NaOH na solução. A reação pode ser representada por:



OH^- (aq) + $HC_2H_3O_2$ (aq) $\leftrightarrows$ $C_2H_3O_2^-$ (aq) + H_2O (l)

	OH^-	$HC_2H_3O_2$	$C_2H_3O_2^-$
INICIAL	3,00 x 10^{-3} mol	5,00 x 10^{-3} mol	0
REAÇÃO	-3,00 x 10^{-3} mol	-3,00 x 10^{-3} mol	+3,00 x 10^{-3} mol
FINAL	0	2,00 x 10^{-3} mol	3,00 x 10^{-3} mol

O volume total é 80,0 mL.

Podemos então calcular as molaridades resultantes:

$[HC_2H_3O_2]$ = { 2,00 x 10^{-3} mol $HC_2H_3O_2$ / 0,0800 L } = 0,0250 mols/L

$[C_2H_3O_2^-]$ = { 3,00 x 10^{-3} mol $C_2H_3O_2^-$ } / 0,0800 L } = 0,0375 mols/L

A constante de dissociação ácida do ácido acético é dada por:

$K_a = \{ [H^+][C_2H_3O_2^-] / [HC_2H_3O_2] \} = 1.8 \times 10^{-5}$

Logo:

$[H^+] = \{ K_a [HC_2H_3O_2] / [C_2H_3O_2^-] \} = \{ (1.8 \times 10^{-5})(0.0250) / (0.0375) \}$

$[H^+] = 1.2 \times 10^{-5}$ mols/L

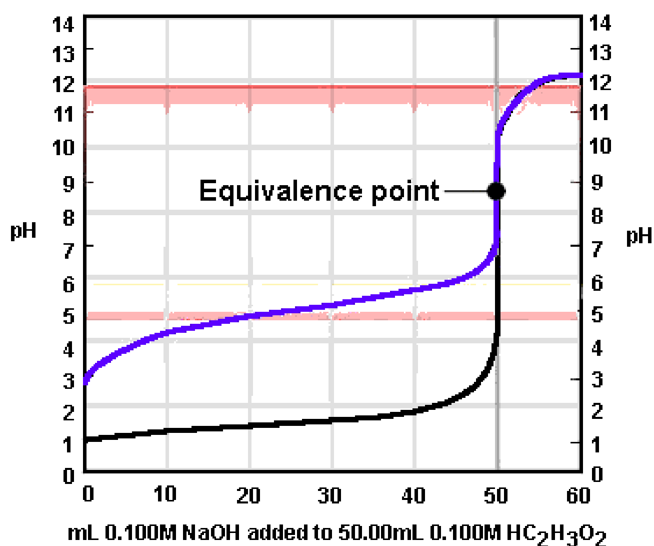
pH = -log(1.2 x 10^{-5}) = **4.92**

Exemplo 3: *Qual é o pH no ponto de equivalência quando 50,00 mL de ácido acético 0,100 mols/L são titulados com NaOH 0,100 mols/L?*

Podemos usar a equação deduzida anteriormente:

pH = ½pK_w + ½pK_a - ½pC = 7 + 2,37 - ½(1,3) = **8,72**

A curva de titulação do ácido acético com NaOH é mostrada abaixo:



Aqui, NaOH 0,100 mols/L é adicionado a 50,00 mL de ácido acético 0,100 mols/L. Existem três diferenças principais entre esta curva (azul) e a outra que mostramos antes (preto):

1. A solução do ácido fraco possui um pH inicial mais elevado;
2. A subida do pH é mais rápida no início e menos rápida nas vizinhanças do ponto de equivalência;
3. O pH do ponto de equivalência não é igual a 7,00.

As curvas de titulação de ácidos fracos com uma base forte seguem aproximadamente o mesmo perfil da curva acima.

Há que se usar, logicamente, nessas titulações, um indicador cujo intervalo de viragem seja ligeiramente alcalino.

Titulação de uma Base Fraca com um Ácido Forte:

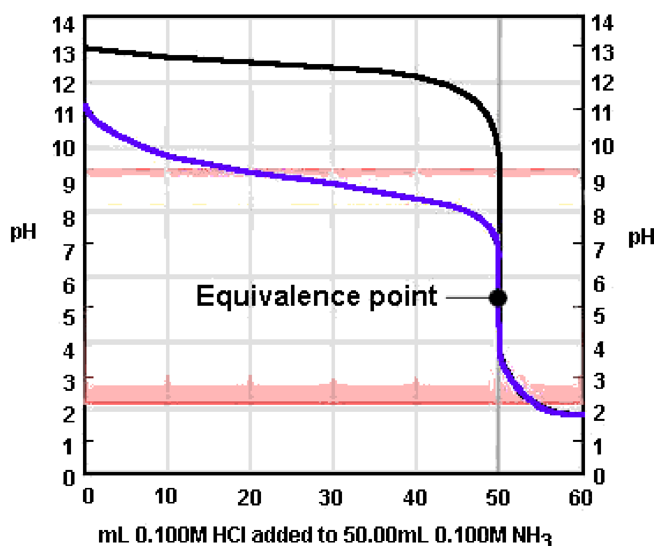
O pH no ponto de equivalência é calculado de:

$$pH = \frac{1}{2}pK_w - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}pC$$

Fora do ponto de equivalência o pH pode ser calculado a partir de:

$$pH = pK_w - pK_b - \log\frac{[sal]}{[base]}$$

A curva de titulação de uma base fraca titulada com um ácido forte é mostrada abaixo:



Aqui HCl 0.100 mols/L é adicionado a 50,00 mL de amônia 0,100 mols/L.

Assim como na titulação de um ácido fraco com uma base forte, existem três diferenças principais entre esta curva (azul) e a de uma base forte titulada com um ácido forte (preto). (Note que a curva de base forte/ácido forte é idêntica àquela de ácido forte/base forte, só que invertida verticalmente.)

1. A solução do base fraca possui um pH inicial menos elevado;
2. A descida do pH é mais rápida no início e menos rápida nas vizinhanças do ponto de equivalência;
3. O pH do ponto de equivalência não é igual a 7,00.

As curvas de titulação de bases fracas com ácidos fortes seguem aproximadamente o mesmo perfil da curva acima.

Há que se usar nessas titulações um indicador cujo intervalo de viragem seja ligeiramente ácido.

☞ {©Para a titulação de um ácido fraco com uma base forte ou de um ácido forte com uma base fraca, o pH muda rapidamente bem no início da titulação, a curva tem uma inclinação pequena até as proximidades do ponto de equivalência, quando volta a mudar rapidamente. A pequena inclinação resulta de um efeito tampão, produzido pela presença de ácido fraco (ou base fraca), que resiste a uma alteração maior do pH até que a base (ou ácido) adicionada(o) supere a capacidade do tampão, causando uma mudança brusca de pH próximo ao ponto de equivalência. O ponto de equivalência de uma titulação de um ácido fraco com uma base forte ocorre em pH > 7,00, enquanto o ponto de equivalência de uma titulação de uma base fraca com um ácido forte ocorre em pH < 7,00.

Neutralização de um Ácido Fraco com uma Base Fraca:

Características principais:

- pH do ponto de equivalência: $pH = ½pK_w + ½pK_a - ½pK_b$;
- Mudança gradual de pH ao longo de toda a titulação;
- Difícil visualização do ponto final;
- Raramente utilizado em determinações quantitativas.

Titulação de Ácidos Polipróticos:

Se $K_1/K_2 > 10^4$ a solução se comporta como uma mistura de dois ácidos.

Pode-se mostrar que a $[H^+]$ no 1º ponto de equivalência de um ácido diprótico pode ser calculada assim:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \times K_2 \times C}{K_1 + C}}$$

Se K_1 for desprezível em relação a C, essa expressão fica assim simplificada:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \times K_2} \quad \Rightarrow \quad pH = \frac{1}{2}pK_1 + \frac{1}{2}pK_2$$

<u>Exemplo</u>: *Calcular o pH nos três pontos de equivalência na titulação do ácido fosfórico, H_3PO_4, com NaOH 0,100 mols/L. (Dado: $K_1 = 7{,}5x10^{-3}$; $K_2 = 6{,}2x10^{-8}$; $K_3 = 5{,}0x10^{-13}$)*

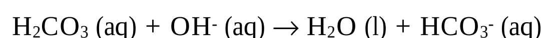
$K_1/K_2 = K_2/K_3 = 2x10^5 > 10^4 \Rightarrow$ o ácido se comporta como uma mistura de três ácidos monopróticos.

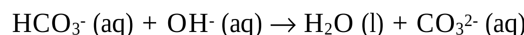
1º P.E.) $pH = ½pK_1 + ½pK_2 = ½\,(2{,}1 + 7{,}2) =$ **4,6**

2º P.E.) $pH = ½pK_2 + ½pK_3 = ½\,(7{,}2 + 12{,}3) =$ **9,7**

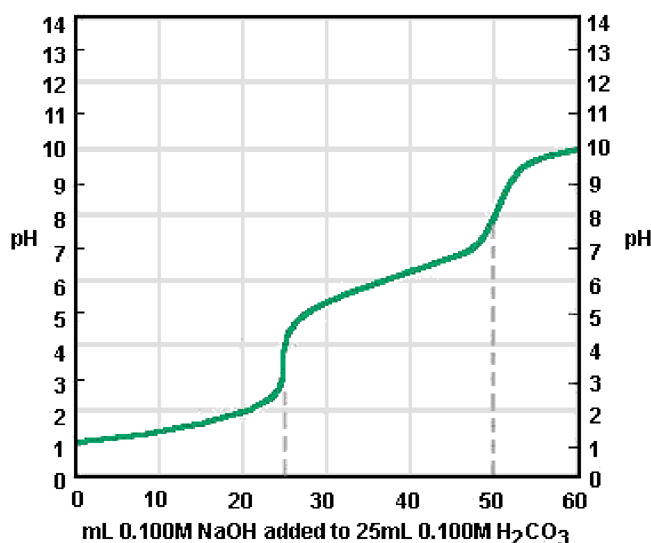
3º P.E.) $pH = ½pK_w + ½pK_3 - ½pC = 7{,}0 + ½\,(12{,}3) - ½\,(1{,}6^2) =$ **12,3**

Um exemplo de um ácido poliprótico é H_2CO_3, que se neutraliza em duas etapas:


$H_2CO_3\ (aq) + OH^-\ (aq) \rightarrow H_2O\ (l) + HCO_3^-\ (aq)$

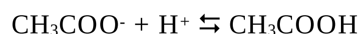

$HCO_3^-\ (aq) + OH^-\ (aq) \rightarrow H_2O\ (l) + CO_3^{2-}\ (aq)$

A curva de titulação para essas duas reações é mostrada abaixo, com dois pontos de equivalência:

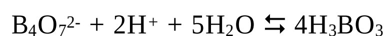


<u>Titulação de Ânions de Ácidos Fracos com Ácido Forte:</u>

Ânions de ácidos fracos podem ser titulados por ácidos fortes. Por exemplo, o íon acetato sofre a seguinte reação de neutralização:

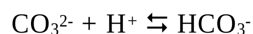

$CH_3COO^- + H^+ \leftrightarrows CH_3COOH$

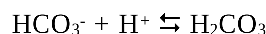
o íon borato:


$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \leftrightarrows 4H_3BO_3$

o íon carbonato sofre neutralização em duas etapas:

[2] 50 mL de H_3PO_4 0,1 mols/L neutralizar-se-á por completo com 150 mL de NaOH 0,1 mols/L, gerando um volume final de 50+150=200 mL $\Rightarrow [H_3PO_4]_{final} = 0{,}1/4 = 0{,}025 \Rightarrow -log(0{,}025) = 1{,}6$





<u>Exemplo</u>: *Calcular o pH nos dois pontos de equivalência na titulação do carbonato com HCl 0,200 mols/L. (Dado: $K_1 = 4,3x10^{-7}$; $K_2 = 4,8x10^{-11}$)*

Para o primeiro ponto de equivalência usamos:

pH = ½pK_1 + ½pK_2 = ½ (6,38 + 10,32) = **8,3**

Para o segundo ponto de equivalência levamos em conta que, nesse momento, $[H^+] = [HCO_3^-]$ e que a concentração do ácido foi reduzida pela metade (0,100 mols/L) devido à diluição. Assim, temos:

$$K_a = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{[H^+]^2}{0,1} = 4,3\times10^{-7} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{4,3\times10^{-8}} = 2,07\times10^{-4} \Rightarrow \mathbf{pH = 3,7}$$

Componentes da amostra	**Relação entre V_a e V_f***
NaOH	$V_a = V_f$
Na_2CO_3	$V_a = 2V_f$
$NaHCO_3$	$V_a > V_f = 0$
NaOH + Na_2CO_3	$V_a < 2V_f$
Na_2CO_3 + $NaHCO_3$	$V_a > 2V_f$

Um caso interessante de titulação de carbonatos aparece quando se tem uma mistura de NaOH/Na_2CO_3/$NaHCO_3$. Uma solução preparada dissolvendo-se NaOH e/ou Na_2CO_3 e/ou $NaHCO_3$ só pode conter uma quantidade de dois dos três componentes, já que uma reação de neutralização ocorre entre NaOH e $NaHCO_3$. A composição da amostra pode ser determinada a partir dos volumes relativos de solução padrão ácida gastos para titular volumes iguais de amostra na presença de:

a) um indicador com intervalo de transição entre pH 8-10 como, por exemplo, fenolftaleína;

b) um indicador com intervalo de transição entre pH 3,5-4,5 como, por exemplo, alaranjado de metila.

A relação de volumes na análise de misturas de NaOH/Na_2CO_3/$NaHCO_3$ é mostrada na tabela abaixo:

* V_a e V_f são os volumes de ácido padrão gastos na presença de alaranjado de metila e fenolftaleína, respectivamente.

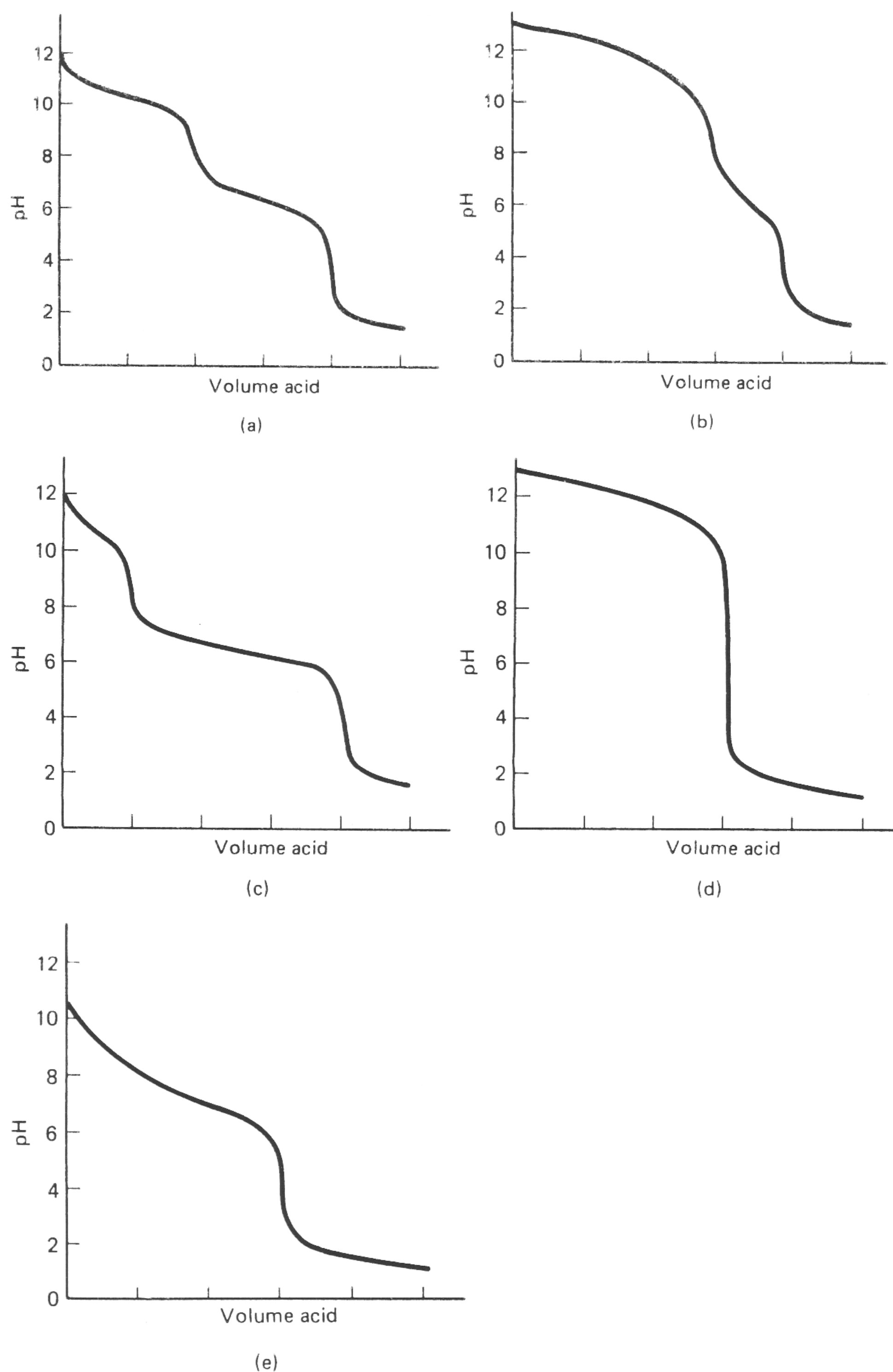


Fig. 1: Curvas de titulação de amostras contendo $NaOH/Na_2CO_3/NaHCO_3$: (a) Na_2CO_3; (b) Na_2CO_3 + NaOH; (c) Na_2CO_3 + $NaHCO_3$; (d) NaOH; (e) $NaHCO_3$.

Lista de Exercícios - Volumetria Ácido-Base

1) Qual é a molaridade de uma solução de NaOH da qual 50,00 mL requer 42,19 mL de HCl 0,1184 mols/L para total neutralização?

2) O volume de titulante consumido numa padronização ou numa titulação deve estar entre 35 a 45 mL, de forma a minimizar os erros de leitura de volume (numa bureta de 50 mL). Quantos gramas de substância devem ser tomados:

   a) ao padronizar uma solução supostamente 0,1 mols/L de NaOH com biftalato de potássio ($KHC_8H_4O_4$, MM = 204,223 g/mol)?

   b) ao titular uma amostra contendo 40% de biftalato de potássio com NaOH 0,1000 mols/L?

3) Uma amostra pesando 0,3344 g, contendo $NaHCO_3$, é dissolvida em água e titulada com 38,14 mL de uma solução de HCl. Na padronização do HCl, 37,83 mL do ácido foram consumidos para titular 0,2001 g de Na_2CO_3 até a viragem do alaranjado de metila. Calcule a percentagem de $NaHCO_3$ na amostra.

4) No método de Kjeldahl para a determinação de nitrogênio a amostra é tratada com H_2SO_4 concentrado, na presença de um catalisador, para converter o nitrogênio a NH_4^+ (digestão). A solução é tornada fortemente alcalina para converter o íon NH_4^+ a NH_3, que é então destilada numa solução contendo um excesso conhecido de um ácido padronizado. O excesso de ácido não reagido é titulado com uma solução padronizada de uma base. A partir dos seguintes dados calcule a percentagem de nitrogênio em um fertilizante: 0,5874 g de amostra, 50,00 mL de HCl 0,1000 mols/L e 22,36 mL de NaOH 0,1064 mols/L.

5) Qual é a percentagem de erro determinado nas seguintes titulações quando se usa alaranjado de metila como indicador, considerando o ponto final fixo em pH 4,00 (Dado: K_a=1,8.10^{-5}):

   a) 50,00 mL de HCl 0,1000 mols/L titulados com NaOH 0,1000 mols/L.

   b) 50,00 mL de CH3COOH 0,1000 mols/L titulados com NaOH 0,1000 mols/L.

6) Assinale (V) para verdadeiro e (F) para falso:

   ( ) Se a substância padrão usada na padronização de uma solução de HCl contém impurezas que são inertes com respeito ao HCl, a molaridade encontrada do HCl será menor do que o valor real.

   ( ) Se o Na_2CO_3 usado na padronização do HCl contém $NaHCO_3$, a molaridade encontrada do HCl será maior do que o valor real.

   ( ) Na padronização do NaOH com uma solução padrão de HCl, se o volume de NaOH pipetado for o dobro do descrito no procedimento, a molaridade encontrada para o NaOH será o dobro do valor real.

   ( ) Sejam V e v os volumes da solução padrão A consumidos na padronização da solução B e na titulação do branco, respectivamente. Se por distração o volume V é usado, ao invés de V-v, no cálculo da molaridade da solução B, a molaridade M_B será maior do que o valor real.

7) Uma amostra de um ácido aromático 100,0% puro, pesando 0,4884 g, que contém apenas C, H e O, é titulada potenciometricamente com NaOH 0,1000 mols/L com auxílio de um pHâmetro. Da curva de titulação se conclui que o ácido é monoprótico e que o ponto de equivalência ocorre com a adição de 40,00 mL de base. Com a adição de 20,00 mL de base, o pH estava em 4,18. Calcule a constante de dissociação K_a e a massa molar do ácido e escreva uma possível fórmula para o ácido.

8) 50,00 mL de uma solução 0,1000 mols/L em NH_3 (K_b = 1,8x10^{-5}) é titulada com HCl 0,1000 mols/L. Qual será o erro da titulação se usarmos como indicador:

   a) fenolftaleína (mudança de coloração em pH 8,0)

   b) alaranjado de metila (mudança de coloração em pH 4,0)

   Que conclusão pode ser tomada sobre a adequabilidade desses indicadores na titulação de amônia (base fraca) com ácido clorídrico (ácido forte)?

9) Uma amostra, pesando 2,8750 g, contendo (NH4)2SO4, NH4NO3 e outros materiais inertes foi dissolvida em água e diluída para 250,0 mL (solução A). Uma alíquota de 25,00 mL da solução A foi alcalinizada a ponto de converter todo NH4+ a NH3, que foi, por sua vez, destilado na presença de um excesso desconhecido de ácido bórico (HBO2 + NH3 → NH4+ + BO2-). Os íons BO2- produzidos foram titulados com 30,00 mL de HCl 0,1000 mols/L (modificação de Winkler do método de Kjeldahl). Outra alíquota de 25,00 mL da solução A foi tratada com liga de Devarda para reduzir o NO3- a NH3:



$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 18\ H_2O \leftrightarrows 3NH_3\uparrow + 8[Al(OH)_4]^-$

O NH_3 total (proveniente do NH_4^+ e do NO_3^-) foi destilado sob ácido bórico e 40,00 mL do HCl padrão foi consumido para titular os íons BO_2^-. Calcule a percentagem de $(NH_4)_2SO_4$ e NH_4NO_3 na amostra.

10) Cada uma das seguintes soluções contém um ou mais das seguintes substâncias: NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3. Os volumes de HCl 0,1000 mols/L gastos na titulação de 25,00 mL de cada uma das cinco soluções até atingir o ponto final do alaranjado de metila e da fenolftaleína são dados na tabela abaixo. Que composto(s) e em que quantidade, em miligramas, está(ão) contido(s) em cada uma das cinco soluções?

Amostra	**V_{HCl} (mL)**	
	Alaranjado de metila (V_a)	**Fenolftaleína (V_f)**
a	30,03	22,50
b	42,16	21,08
c	18,17	0,00
d	38,76	14,71
e	32,13	32,13

11) Uma amostra pesando 0,5027 g e contendo Na_3PO_4, Na_2HPO_4 e outros materiais inertes é titulada com 16,16 mL de HCl 0,1044 mols/L na presença de fenolftaleína como indicador. Após a solução ter ficado incolor, alaranjado de metila foi adicionado à solução e 28,31 mL a mais de ácido foi consumido até que o indicador mudasse de cor. Calcule a percentagem de Na_3PO_4, Na_2HPO_4 e materiais inertes na amostra.

12) Você recebe um frasco de P_2O_5 *P.A.* que o cliente supõe estar contaminado com H_3PO_4, já que o mesmo foi estocado não lacrado em ambiente úmido ($P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$). Você pesa 0,3035 g do material, dissolve em água e titula com NaOH 0,2000 mols/L, gastando 42,00 mL da base para virar a fenolftaleína. Calcule a composição percentual da amostra supondo que ela só contenha P_2O_5 e H_3PO_4.

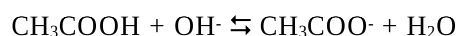
13) Uma amostra de álcool etílico pesando 0,2208 g foi tratada com um excesso de anidrido acético. A solução resultante foi aquecida após a adição de água e titulada com 36,76 mL de solução etanólica de NaOH 0,5000 mols/L. A prova em branco consumiu 45,54 mL de base. Calcule o conteúdo percentual (m/m) de etanol na amostra.



$(CH_3CO)_2O + C_2H_5OH \leftrightarrows CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$



$(CH_3CO)_2O + H_2O \leftrightarrows 2CH_3COOH$



$CH_3COOH + OH^- \leftrightarrows CH_3COO^- + H_2O$

14) Um ácido orgânico de massa molar 170 g/mol contém apenas C, H e O. 0,3657 g desse ácido são titulados com 43,21 mL de NaOH 0,1000 mols/L na presença de fenolftaleína como indicador. Calcule:

a) o equivalente-grama do ácido;

b) o número de grupos ácidos tituláveis em cada molécula do ácido.

Respostas:

1) 0,9990 eqg/L
2) a) 0,71 a 0,92 g; b) 1,8 a 2,3 g
3) 95,6%
4) 6,25%
5) a) -0,2%; b) -84,7%
6) FVFV
7) K_a = 6,6x10^{-5}; MM=122,1 g/mol; C_6H_5COOH
8) a) –5,3% b) +0,2% Logo, alaranjado de metila é o indicador mais adequado para essa titulação.
9) 45,96% de $(NH_4)_2SO_4$ e 27,84% de NH_4NO_3
10) a) 79,8 mg Na_2CO_3
    b) 59,9 mg NaOH;
    c) 223,4 mg Na_2CO_3
    d) 152,6 mg $NaHCO_3$
    e) 155,9 mg Na_2CO_3
    f) 78,5 mg $NaHCO_3$
    g) 128,5 mg NaOH
11) 55,02% Na_3PO_4 e 35,82% Na_2HPO_4
12) 93,50% P_2O_5 e 6,50% H_3PO_4
13) 91,6%
14) a) 84,6 g/eqg; b) 2

Volumetria de Oxi-Redução

Ricardo Bastos Cunha

Introdução:

A concentração de um íon em solução afeta a tendência relativa do íon de se oxidar ou de se reduzir. O potencial do eletrodo é uma medida dessa tendência relativa, logo é função da concentração do íon em solução. A relação quantitativa entre a concentração de substâncias em solução e o potencial do eletrodo da semi-célula é dada pela equação de Nernst. Dada a seguinte semi-reação geral:


$aA + bB + ne^- \leftrightarrows cC + dD$

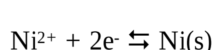
a equação de Nernst é dada por:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b}$$

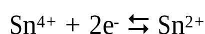
onde:
- E = potencial do eletrodo da semi-célula
- E^0 = potencial padrão da semi-reação em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio
- R = constante universal dos gases
- T = temperatura em Kelvin
- F = constante de Faraday

Obs.: as concentrações são tomadas como estimativas aceitáveis das atividades dos íons em solução.

Exemplos:


$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrows Ni(s)$

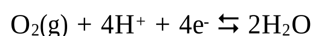
$$E = E^0_{Ni^{+2}/Ni} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Ni^{+2}]}$$


$Sn^{4+} + 2e^- \leftrightarrows Sn^{2+}$

$$E = E^0_{Sn^{+4}/Sn^{+2}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Sn^{+2}]}{[Sn^{+4}]}$$


$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$$E = E^0_{Cr_2O_7^{-2}/Cr^{+3}} - \frac{RT}{6F} \ln \frac{[Cr^{+3}]^2}{[Cr_2O_7^{-2}]\,[H^+]^{14}}$$

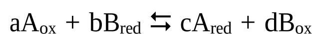

$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrows 2H_2O$

$$E = E^0_{O_2/H_2O} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{p_{O_2} \times [H^+]^4}$$

A voltagem de uma célula galvânica corresponde à diferença entre os dois potenciais de eletrodo das semi-células:

ddp = $\Delta E = E_C - E_A$

onde E_C é o potencial catódico e E_A é o potencial anódico. Se os potenciais das duas semi-células são iguais, não existe nenhuma força dirigindo as reações no sentido da oxidação ou da redução. Não ocorre, portanto, reação e dizemos que o sistema está em equilíbrio. Por exemplo, para a reação redox genérica:


$aA_{ox} + bB_{red} \leftrightarrows cA_{red} + dB_{ox}$

No equilíbrio $E_A = E_B$, isso implica que:

$$E_A^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[A_{red}]^c}{[A_{ox}]^a} = E_B^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[B_{red}]^b}{[B_{ox}]^d} \quad \Rightarrow \quad E_A^0 - E_B^0 = \frac{RT}{nF}\ln\frac{[A_{red}]^c\,[B_{ox}]^d}{[A_{ox}]^a\,[B_{red}]^b}$$

$$\therefore \quad E_A^0 - E_B^0 = \frac{RT}{nF}\ \ln K_{eq} \quad \text{ou} \quad \ln K_{eq} = \frac{nF\Delta E^0}{RT}$$

A equação acima estabelece a relação entre o potencial padrão da reação, ΔE^0, e a constante de equilíbrio, K_{eq}.

<u>Obs.:</u> n deve ser normalizado para as duas semi-reações.

Suponhamos que A_{ox} esteja sendo titulado com B_{red}. No ponto de equivalência $[A_{ox}] = [B_{red}]$. Se a=b e c=d, pode ser demonstrado que o potencial no ponto de equivalência pode ser calculado de:

$$E_{PE} = \frac{bE_A^0 + aE_B^0}{a+b}$$

É claro que esta equação não é válida para qualquer sistema redox. Somente aqueles que satisfazem a condição de que a=b e c=d e onde não haja participação do íon H^+.

A equação acima permite calcular o potencial de eletrodo no ponto de equivalência. Antes desse ponto o potencial pode ser calculado usando a equação de Nernst para a semi-reação do analito, e, após o ponto de equivalência, usando a equação de Nernst para o titulante.

<u>Indicadores redox não específicos:</u>

O indicador age como um segundo oxidante ou redutor na solução e deve, necessariamente, ser mais fraco do que o analito para assegurar que ele reaja menos com o titulante do que o primeiro.



cor A cor B

$$E = E_{In}^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]}$$

assumimos que: $[In_{ox}]/[In_{red}] > 10 \Rightarrow$ a solução adquire a cor A

$[In_{red}]/[In_{ox}] > 10 \Rightarrow$ a solução adquire a cor B

O intervalo de potencial de eletrodo no qual o indicador muda de cor é, portanto, dado por:

$$\Delta E = E_{corA} - E_{corB} = \left(E_{In}^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{1}{10}\right) - \left(E_{In}^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{10}{1}\right)$$

Considerando a temperatura de 298 K (25°C), aplicando os valores de R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ e F = 96.485 $C.mol^{-1}$ e convertendo o logaritmo natural para a base 10, ficamos com:

$$\Delta E = \left(E_{In}^0 - \frac{0,05916}{n}\log\frac{1}{10}\right) - \left(E_{In}^0 - \frac{0,05916}{n}\log\frac{10}{1}\right)$$

$$\therefore \quad \Delta E = \left(E_{In}^0 + \frac{0,05916}{n}\right) - \left(E_{In}^0 - \frac{0,05916}{n}\right) = \frac{2\times 0,05916}{n}$$

- p/ n=1 → ΔE = 0,118 V
- p/ n=2 → ΔE = 0,0592 V

} mudança mínima no potencial de eletrodo que cause uma mudança de cor do indicador suficiente para uma exata visualização do ponto final.

<u>Indicadores redox específicos:</u>

O funcionamento de um indicador específico depende da concentração de um analito ou titulante em particular na solução, ao invés do potencial de eletrodo.

Exemplos:

1. Amido: forma um complexo azul com iodo, mas não com iodeto. Pode ser usado na titulação direta, com iodo como titulante ou em titulações de deslocamento, onde o analito é trocado pelo iodo. Não é muito estável em solução, sendo degradado por microrganismos gerando glicose, um agente redutor e, portanto, uma fonte de erro apreciável em titulações redox.

2. Permanganato: quando usado como titulante numa solução fortemente ácida, produz uma coloração púrpura com apenas uma gota de excesso, indicando o ponto final. Prescinde, portanto, de indicador.

MnO_4^-: púrpura intenso

Mn^{2+} (produto da reação): rosa pálido (praticamente incolor)

Pré-tratamento da amostra:

É muito comum o analito encontrar-se na amostra em dois estados de oxidação diferentes. Neste caso, se quer-se determinar o analito total, é necessário fazer-se uma pré-redução ou uma pré-oxidação da amostra. Entretanto, o excesso de agente redutor ou oxidante deve ser eliminado primeiro para não reagir com o titulante.

Agentes redutores:

- Na_2SO_3: $Na_2SO_3 \xrightarrow{H^+} H_2SO_3 + Na^+$
  $H_2SO_3 \xrightarrow{\Delta} H_2O + SO_2\uparrow$
- NaN_3: $NaN_3 \xrightarrow{H^+} HN_3 + Na^+$
  $3HN_3 \xrightarrow{\Delta} 4N_2\uparrow + NH_3\uparrow$
- Redutor de Jones: $Zn(s) + xHgCl_2 \xrightarrow{H_2SO_4} ZnCl_2 + Zn(Hg)_x(s)$ (amálgama de zinco)
  $A_{ox} + Zn(Hg)_x(s) \xrightarrow{HCl} A_{red} + Zn^{2+} + Hg(l)$
- Redutor de Walden: $A_{ox} + Ag(s) \rightarrow A_{red} + AgCl(s)$[1]

Agentes oxidantes:

- $K_2S_2O_8$: $S_2O_8^{2-} + 2e^- \leftrightarrows 2SO_4^{2-}$ $E^o = 2{,}01$ V
  $2\,S_2O_8^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} 4SO_4^{2-} + O_2\uparrow + 4H^+$
- H_2O_2: $2H_2O_2 \xrightarrow{\Delta} 2H_2O + O_2\uparrow$
- $HClO_4$: só é usado em último caso, pois pode resultar em explosões violentas se não manipulado apropriadamente. Só tem poder oxidante se concentrado e à quente.

Casos particulares das titulações redox:

1. Permanganimetria:

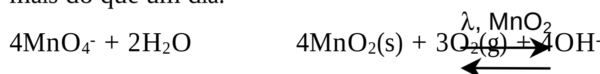
Titulações usando o íon permanganato são permitidas em duas faixas de pH:

- pH<2: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrows Mn^{2+} + 4H_2O$ $E^o = 1{,}51$ V
- 5<pH<9: $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrows MnO_2(s) + 2H_2O$ $E^o = 1{,}68$ V

➯ A maioria dos analitos são titulados melhor em pH<2.

➯ O íon permanganato é instável em solução aquosa, não podendo suas soluções serem armazenadas por mais do que um dia.

$4MnO_4^- + 2H_2O$ $\underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{\lambda,\ MnO_2}}$ $4MnO_2(s) + 3O_2(g) + 4OH^-$



[1] $Ag^+ + e^- \leftrightarrows Ag(s)$ $E^o = 0{,}80$ V Redutor fraco
$AgCl(s) + e^- \leftrightarrows Ag(s) + Cl^-$ $E^o = 0{,}22$ V Na presença de HCl: redutor mais forte

- O ácido sulfúrico é o mais adequado para acidificar a solução. Na presença de HCl acontece a seguinte reação:



$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightleftarrows 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$

2. Cerimetria:

Vantagens:

- As soluções de sulfato de cério (IV) são estáveis por longos períodos;
- Pode ser usado na presença de HCl;

Obs.: mas não à quente, quando acontece a seguinte reação:



$2Ce^{4+} + 2Cl^- \rightleftarrows 2Ce^{3+} + Cl_2\uparrow$

- A solução de Ce^{4+} não é colorida, permitindo uma leitura mais nítida na bureta;
- A mudança de valência é simples ($Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$);

Obs.: no caso do permanganato, o número de produtos de reação diferentes depende das condições experimentais.

- O íon Ce^{3+} é incolor;
- Pode ser empregado na maioria das titulações em que o permanganato é empregado e mais algumas.

Desvantagens:

- Alto custo, em média cinco vezes mais caro do que os outros agentes oxidantes.

3. Dicromatometria:



$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\qquad E^o = 1{,}33$ V

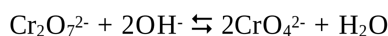
Vantagens:

- $K_2Cr_2O_7$ tem uma estabilidade excepcional em soluções ácidas;
- $K_2Cr_2O_7$ é um padrão primário;
- $K_2Cr_2O_7$ dissolve-se facilmente em água ou ácidos diluídos;
- Nenhuma precaução especial precisa ser observada na estocagem de soluções;
- Baixo custo.

Desvantagem:

- Não é um oxidante tão forte quanto MnO_4^- ou Ce^{4+} e reage mais lentamente com os agentes redutores.

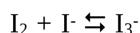
☞ Obs.: deve ser usado sempre em solução ácida, devido à reação que ocorre em meio alcalino:



$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + H_2O$

4. Iodometria e Iodimetria:

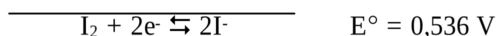
- Iodometria: titulação indireta do iodo liberado numa reação química.
- Iodimetria: titulação direta com solução padrão de iodo.



$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$



$I_3^- + 2e^- \rightleftarrows 3I^-$ $\quad +$



$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$ $\qquad E° = 0{,}536$ V

Vantagens:

- Reage rapidamente com diversos agentes redutores fortes;
- Existe um indicador excelente disponível: o amido.

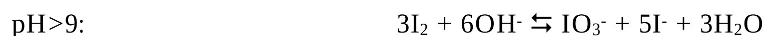
Desvantagens:

- Não reage completamente com redutores fracos;
- É instável em solução.

☞ Obs.: também deve ser usado em soluções acidificadas:

7<pH<9: 

$I_2 + 2OH^- \leftrightarrows IO^- + I^- + H_2O$

pH>9: 

$3I_2 + 6OH^- \leftrightarrows IO_3^- + 5I^- + 3H_2O$

Principais fontes de erro:

- Perda de iodo por volatilização;
- Oxidação do iodeto pelo O_2 atmosférico: $4I^- + O_2 + 4H^+ \leftrightarrows 2I_2 + 2H_2O$

Outros agentes oxidantes utilizados:

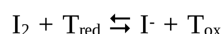
- KIO_3, $KBrO_3$, etc.

Agentes redutores:

Redutores são raramente utilizados como titulantes porque são facilmente oxidados pelo O_2 atmosférico (são menos estáveis em solução). Em algumas aplicações são usados o Fe^{2+} (mais usado para determinar o excesso de MnO_4^-, Ce^{4+} ou $Cr_2O_7^{2-}$) e o I^-, muito utilizado, aliás, em titulações iodométricas.



$A_{ox} + I^- \leftrightarrows A_{red} + I_2$



$I_2 + T_{red} \leftrightarrows I^- + T_{ox}$

Padrões primários:

- Padrões primários redutores: As_2O_3 e $Na_2C_2O_4$;
- Padrões primários oxidantes: $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (hexanitratocerato de amônio) e $K_2Cr_2O_7$

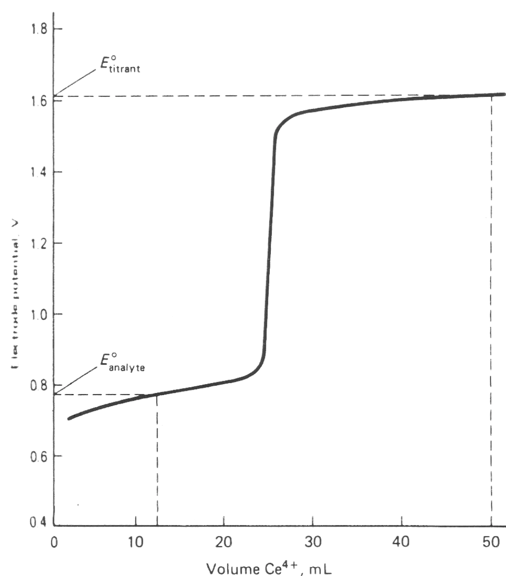


Fig. 1: Curva de titulação de 25,0 mL de Fe^{2+} 0,100 mols/L com Ce^{4+} 0,100 mols/L.

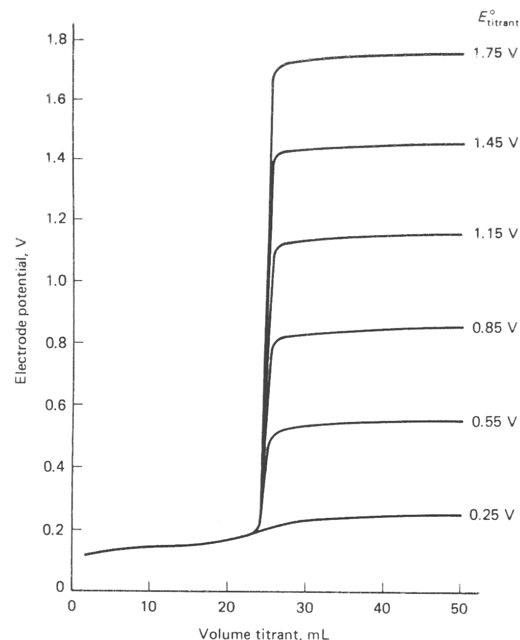


Fig. 2: Curva de titulação de 25,0 mL de Sn^{2+} 0,100 mols/L com diferentes titulantes hipotéticos. ($E^0_{Sn4+/Sn2+}$ = 0,15 V)

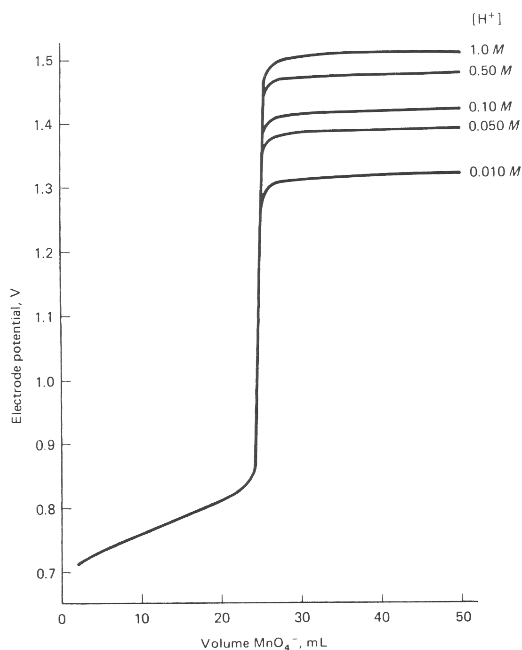


Fig. 3: Curvas de titulação de 25,0 mL de Fe^{2+} 0,100 mols/L com MnO_4^- 0,0200 mols/L em diferentes concentrações hidrogeniônicas.

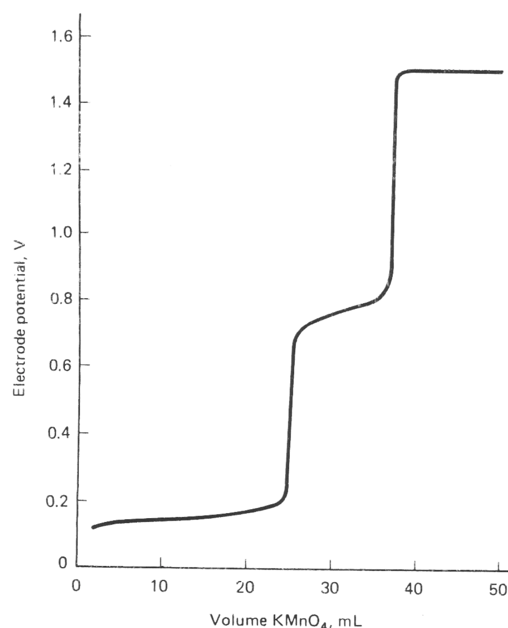


Fig. 4: Curva de titulação de 25,0 mL de uma solução contendo Sn^{2+} 0,100 mols/L e Fe^{2+} 0,100 mols/L com MnO_4^- 0,0400 mols/L em pH 1,0 (constante).

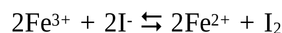
Lista de Exercícios - Volumetria de Oxi-Redução

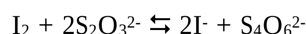
1) Exatamente 600,0 mg de oxalato de sódio P.A., Na2C2O4, foi dissolvido em ácido e titulado com uma solução de permanganato de potássio, de acordo com a reação:


$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \leftrightarrows 2Mn^{2+} + 10CO_2(g) + 8H_2O$

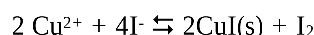
O ponto final foi atingido com a adição de 34,00 mL de titulante. Calcule a molaridade do $KMnO_4$.

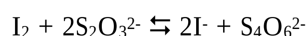
2) Uma amostra de minério de ferro, pesando 750,0 mg, foi dissolvida em ácido e tratada para oxidar todo o ferro ao íon férrico. Após eliminar todo o excesso de agente oxidante, um excesso de KI foi adicionado. O I_2 liberado requereu 18,50 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,07500 mols/L para titulação. Qual é a percentagem de ferro na amostra?


$2Fe^{3+} + 2I^- \leftrightarrows 2Fe^{2+} + I_2$


$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2I^- + S_4O_6^{2-}$

3) As soluções de tiossulfato de sódio são padronizadas pesando-se e dissolvendo-se 250,0 mg de cobre metálico puro. Se a solução de cobre é tratada com excesso de KI e o iodo liberado requer 44,90 mL do titulante tiossulfato para atingir o ponto final, qual é a molaridade do tiossulfato de sódio?


$2\ Cu^{2+} + 4I^- \leftrightarrows 2CuI(s) + I_2$

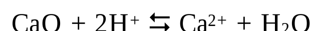

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2I^- + S_4O_6^{2-}$

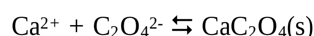
4) Uma alíquota de 25,0 mL de Fe^{2+} 0,112 mols/L é titulada com $KMnO_4$ 0,0258 mols/L. Assumindo que a concentração hidrogeniônica seja de 1,0 mol/L durante toda a titulação, calcule o potencial de eletrodo da solução após a adição de 10,0 mL de titulante, no ponto de equivalência, e após a adição de 40,0 mL de titulante.

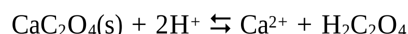
(Dados: $E^0_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}$ = 0,771 V; $E^0_{MnO_4^-/Mn^{+2}}$ = 1,51 V; $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \leftrightarrows 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$).

5) Uma amostra de minério de ferro, pesando 800 mg, foi tratada com ácido nítrico, levada à ebulição até a secura, e redissolvida em ácido clorídrico diluído. Após filtração para remover qualquer traço de sílica não dissolvida, o líquido foi passado através de uma coluna contendo o redutor de Walden. O líquido coletado foi titulado com $KMnO_4$ 0,0210 mols/L, onde foram gastos 12,6 mL do titulante para atingir o ponto final. Calcule a percentagem de Fe_2O_3 no minério.

6) Uma amostra de calcário, pesando 400 mg, foi dissolvida em ácido e tratada com excesso de oxalato de sódio. A solução foi alcalinizada e o precipitado resultante de oxalato de cálcio foi filtrado, lavado, e redissolvido em ácido diluído. Esta solução consumiu 14,1 mL de $KMnO_4$ 0,00865 mols/L na titulação. Qual é o conteúdo de cálcio desse calcário?


$CaO + 2H^+ \leftrightarrows Ca^{2+} + H_2O$


$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrows CaC_2O_4(s)$


$CaC_2O_4(s) + 2H^+ \leftrightarrows Ca^{2+} + H_2C_2O_4$


$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \leftrightarrows 10CO_2(g) + 8H_2O + 2Mn^{2+}$

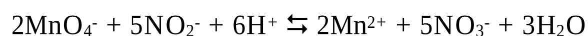
7) Uma alíquota de 20,0 mL de uma solução de ácido malônico foi tratada com 10,0 mL de Ce^{4+} 0,250 mols/L, resultando na reação:


$CH_2(CO_2H)_2 + 6Ce^{4+} + 2H_2O \leftrightarrows HCO_2H + 2CO_2(g) + 6Ce^{3+} + 6H^+$

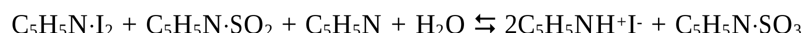
Após 10 minutos em banho-maria à 60ºC, a solução foi resfriada e o excesso de Ce^{4+} foi titulado com Fe^{2+} 0,100 mols/L ($Ce^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrows Ce^{3+} + Fe^{3+}$), requerendo 14,4 mL para atingir o ponto final da ferroína. Calcule a molaridade do ácido malônico na amostra.

8) Uma porção de 50,00 mL de uma solução de Fe^{2+} 0,0500 mols/L é titulada com uma solução de Ce^{4+} 0,1000 mols/L. As duas soluções estão em H_2SO_4 1,0 mol/L. Calcule o erro da titulação se difenilaminosulfonato de sódio é usado como indicador (muda de cor em 0,85 V). (Dados: $E^0_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}$ = 0,674 V; $E^0_{Ce^{+4}/Ce^{+3}}$ = 1,44 V em H_2SO_4 1,0 mol/L).

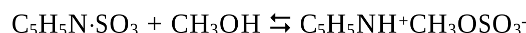
9) Uma porção de 50,00 mL de uma solução A, contendo $NaNO_2$ e $NaNO_3$, é acidificada e titulada com 40,00 mL de $KMnO_4$ 0,0500 mols/L. Em outra porção de 50,00 mL da mesma solução, NO_2^- e NO_3^- são reduzidos a amônia, que é coletada e titulada com 40,00 mL de HCl 0,2500 mols/L. Quantos gramas de $NaNO_2$ e $NaNO_3$ existem em um litro de solução A?


$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ \leftrightarrows 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$

10) Em 1935 o químico alemão Karl Fisher descreveu um procedimento para determinar água por titulação direta com iodo. O método, ainda hoje muito usado, é amplamente empregado numa grande variedade de tipos de amostra. A amostra contendo água é dissolvida em metanol anidro e titulada com uma solução contendo iodo, dióxido de enxôfre e piridina dissolvidos em metanol. A titulação é baseada numa reação entre o iodo e o dióxido de enxôfre que só ocorre na presença de água:


$C_5H_5N{\cdot}I_2 + C_5H_5N{\cdot}SO_2 + C_5H_5N + H_2O \leftrightarrows 2C_5H_5NH^+I^- + C_5H_5N{\cdot}SO_3$

A piridina atua tanto como um solvente de coordenação para o iodo e o dióxido de enxôfre quanto como um aceptor de prótons da água. Numa segunda etapa, a piridina trióxido de enxôfre formada reage com metanol, formando sulfato de metilpiridina:


$C_5H_5N{\cdot}SO_3 + CH_3OH \leftrightarrows C_5H_5NH^+CH_3OSO_3^-$

Uma versão simplificada das reações que ocorrem nesse método, útil para resolver cálculos estequiométricos de titulação, é a seguinte:

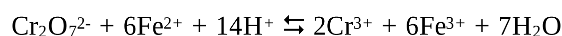

$I_2 + SO_2 + 3Pi + H_2O \leftrightarrows 2PiH^+I^- + Pi{\cdot}SO_3$

onde Pi é a piridina. Uma alíquota de 10,0 mL de um solvente fluorohidrocarbônico, de densidade 1,50 g/mL, suspeito de estar contaminado com água, foi dissolvida em 50 mL de metanol anidro e titulada com a solução de Fisher, consumindo 22,4 mL do titulante para atingir o ponto final. Uma segunda alíquota, também de 10,0 mL, de uma outra solução, preparada dissolvendo-se 1,00 mL de água destilada em 500 mL de metanol anidro, consumiu 26,7 mL do mesmo titulante para atingir o ponto final. Calcule a percentagem de água no solvente fluorohidrocarbônico.

11) Uma amostra, pesando 0,1074 g, da substância simples X é dissolvida em ácido produzindo íons X^{3+}, que são titulados a XO_4^{2-} com 30,00 mL de $KMnO_4$ 0,02124 mols/L. Calcule a massa atômica do elemento X e identifique-o.

12) 5,00 mL de conhaque são diluídos em água até 500,0 mL (solução A). Uma alíquota de 10,00 mL da solução A é destilada e o etanol é coletado em 50,00 mL de uma solução ácida (H_2SO_4) de $K_2Cr_2O_7$ 0,01667 mols/L, onde é oxidado à ácido acético. O excesso de $K_2Cr_2O_7$ não reagido é titulado com 16,24 mL de Fe^{2+} 0,1006 mols/L. Calcule a percentagem (m/v) de etanol na amostra.

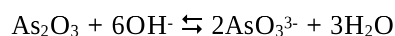

$2Cr_2O_7^{2-} + 3C_2H_5OH + 16H^+ \leftrightarrows 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$


$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \leftrightarrows 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$

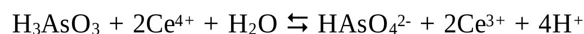
13) Um estudante deseja determinar a água de hidratação de uma amostra de alúmen férrico $[(NH_4)_2SO_4{\cdot}Fe_2(SO_4)_3{\cdot}yH_2O]$. Para fazê-lo ele pesa 38,577 g da amostra, dissolve em 1 L de água, pipeta uma alíquota de 25,00 mL, reduz todo o Fe(III) para Fe(II) usando um agente redutor adequado, e transfere para um erlenmeyer. O titulante ele prepara pesando 3,9176 g de $K_2Cr_2O_7$, dissolvendo em água e completando o volume num balão volumétrico para 1 L. Ele faz várias replicatas, chegando a um volume médio da titulação de 25,03 mL. Calcule o valor de y.

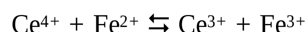
14) Um químico deseja determinar o grau de pureza de um lote de ferrocianeto de potássio, cujo rótulo diz

estar trihidratado {$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$}. Ele pesa, então, 1,6801 g do sal como amostra, transfere para um erlenmeyer, dissolve em água e titula com uma solução de Ce(IV) em H_2SO_4, gastando 39,63 mL. Esta mesma solução gastou na padronização 49,06 mL para titular 50,00 mL de uma solução contendo 4,848 g/L de As_2O_3. Qual é o grau (percentagem) de pureza do ferrocianeto de potássio?

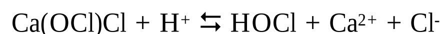

$As_2O_3 + 6OH^- \leftrightarrows 2AsO_3^{3-} + 3H_2O$

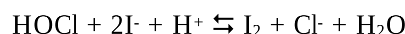

$AsO_3^{3-} + 3H^+ \leftrightarrows H_3AsO_3$

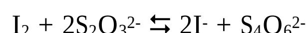

$H_3AsO_3 + 2Ce^{4+} + H_2O \leftrightarrows HAsO_4^{2-} + 2Ce^{3+} + 4H^+$


$Ce^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrows Ce^{3+} + Fe^{3+}$

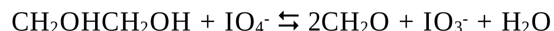
15) Uma amostra de pó de branquear, pesando 0,5674 g e contendo Ca(OCl)Cl, é dissolvida em água, a solução resultante é acidificada, KI em excesso é adicionado, e o iodo liberado é titulado com 36,26 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,1052 mols/L. Calcule a percentagem de cloro ativo na amostra (%Cl).


$Ca(OCl)Cl + H^+ \leftrightarrows HOCl + Ca^{2+} + Cl^-$


$HOCl + 2I^- + H^+ \leftrightarrows I_2 + Cl^- + H_2O$


$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2I^- + S_4O_6^{2-}$

16) {©A determinação de etileno glicol, CH_2OHCH_2OH, com ácido periódico segue o seguinte procedimento: o etileno glicol é oxidado com um excesso conhecido de ácido periódico produzindo formaldeído e o íon iodato. O excesso de ácido periódico não reagido é reduzido à ácido iódico com um excesso conhecido de As(III), em solução levemente alcalina (pH 7-9). O excesso de As(III) não reagido é titulado com solução padrão de iodo. Calcule a concentração de etileno glicol, em mg/mL, numa solução A, com base nos seguintes dados experimentais: uma alíquota de 10,00 mL da solução A é diluída em água para 100,0 mL (solução B). A 10,00 mL da solução B são adicionados 10,00 mL de H_5IO_6 e 25,00 mL de solução de As(III). Os volumes consumidos da solução de iodo 0,05025 mols/L na bureta são os seguintes: 40,32 mL para titular a amostra e 20,32 mL para titular o branco.


$CH_2OHCH_2OH + IO_4^- \leftrightarrows 2CH_2O + IO_3^- + H_2O$

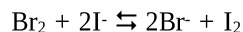

$IO_4^- + H_3AsO_3 \leftrightarrows IO_3^- + HAsO_4^{2-} + 2H^+$

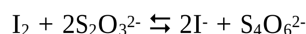

$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \leftrightarrows HAsO_4^{2-} + 4H^+ + 3I^-$

17) Dez tabletes de aspirina (ácido acetilsalicílico, $HOOCC_6H_4OCOCH_3$), pesando juntos 6,255 g, são pulverizados. Uma amostra de 0,1251 g do pó resultante é brominada por tratamento com 20,00 mL de $KBrO_3$ 0,0400 mols/L, que também contém 75 g/L de KBr. Após a brominação se completar, a solução é tratada com um excesso de iodeto de potássio e o iodo liberado é titulado com 14,12 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,1039 mols/L. Quantos gramas de aspirina existem em cada tablete, na média?


$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \leftrightarrows 3Br_2 + 3H_2O$


$HOOCC_6H_4OCOCH_3 + 3Br_2 \leftrightarrows HOOCC_6HBr_3OCOCH_3 + 3H^+ + 3Br^-$


$Br_2 + 2I^- \leftrightarrows 2Br^- + I_2$


$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2I^- + S_4O_6^{2-}$

Respostas:

1) 0,05268 mols/L

2) 10,34%

3) 0,08764 mols/L

4) 0,767 V; 1,39 V e 1,51 V

5) 13,1%

6) 3,06%

7) 8,83 x 10^{-3} mols/L

8) -0,11%

9) 6,900 g/L de $NaNO_2$ e 8,499 g/L de $NaNO_3$

10) 0,112%

11) 101,1 g/mol (Ru)

12) 38,77 g/mL

13) 24

14) 99,5%

15) 11,92%

16) 62,4 mg/mL

17) 0,5005

Volumetria de Complexação

Ricardo Bastos Cunha

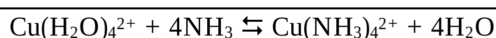
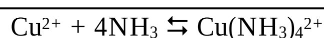
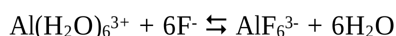
<u>Tipos de ligantes:</u>

- monodentado: contém um único átomo doador;
- bidentado: contém dois átomos doadores;
- tridentado: contém três átomos doadores;
- etc...

<u>Reação de Complexação:</u>

Os íons dos metais podem aceitar pares de elétrons não compartilhados de qualquer molécula ou ânion. O número de pares de elétrons recebidos pelo metal representa o seu <u>número de coordenação</u>. O número de coordenação significa também o número máximo de ligantes monodentados que podem ser ligados ao metal.

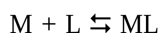
Não é possível ter em solução aquosa um íon metálico não coordenado: a água é um excelente ligante. As reações de complexação em solução aquosa são essencialmente reações de troca:

Forma real	Forma simplificada
 $Cu(H_2O)_4^{2+} + 4NH_3 \leftrightarrows Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H_2O$	 $Cu^{2+} + 4NH_3 \leftrightarrows Cu(NH_3)_4^{2+}$
 $Al(H_2O)_6^{3+} + 6F^- \leftrightarrows AlF_6^{3-} + 6H_2O$	 $Al^{3+} + 6F^- \leftrightarrows AlF_6^{3-}$

Complexos metálicos com ligantes polidentados são mais estáveis do que com os monodentados. Esse fenômeno é chamado de <u>efeito quelato</u>.

<u>Estabilidade dos Complexos:</u>

Considerando um metal M e um ligante L:


$M + L \leftrightarrows ML$


$ML + L \leftrightarrows ML_2$


$ML_{(n-1)} + L \leftrightarrows ML_n$


$M + nL \leftrightarrows ML_n$

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{(n-1)}][L]}$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

onde $\beta_n = K_1.K_2.K_3....K_n$.

Um complexo é chamado de <u>lábil</u> quando forma-se quantitativamente em questão de segundos. Quando a reação de formação do complexo é da ordem de horas ou até de dias o complexo é chamado de <u>inerte</u>.

<u>Regras:</u>

- Elementos representativos usualmente formam complexos lábeis.
- A maioria dos elementos da 1ª série de transição formam complexos lábeis, com exceção do Cr(III) e Co(III).
- Os elementos da 2ª e 3ª séries de transição formam complexos inertes.

Ácidos duros e moles, bases duras e moles:

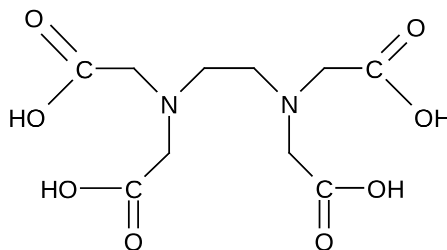
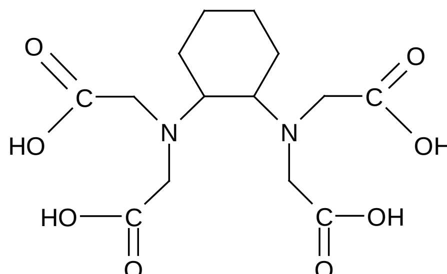
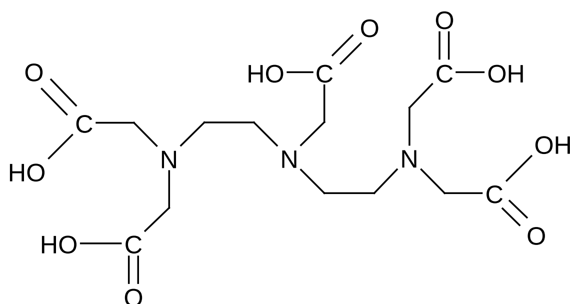
	Exemplos	Características
Ácidos duros	Metais alcalinos, alcalino-terrosos e Al	Estado de oxidação positivo elevado, tamanho pequeno e ausência de elétrons mais externos que sejam facilmente excitáveis. Ligam-se preferencialmente às bases duras.
Ácidos moles	Cu^{1+}, Ag^{1+}, Au^{1+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}	Estado de oxidação baixo positivo ou zero, tamanho grande e muitos elétrons mais externos facilmente excitáveis. Ligam-se preferencialmente às bases moles.
Bases duras	Átomos doadores N, O e F	O átomo doador tem baixa polarizabilidade e alta eletronegatividade.
Bases moles	Átomos doadores P, As, S, Se, Cl, Br e I	O átomo doador tem alta polarizabilidade e baixa eletronegatividade.

Alguns ligantes monodentados comuns:

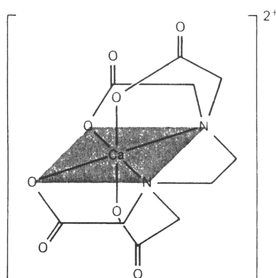
Neutros	Aniônicos
H_2O	F^-, Cl^-, Br^-, I^-
NH_3	SCN^-
RNH_2 (aminas alifáticas)	CN^-
	OH^-
	RCO_2^- (carboxilatos)
	S^{2-}

Alguns ligantes comuns polidentados:

Tipo	**Estrutura**	**Nome**
Bidentado		Etilenodiamina (en)
Tetradentado		Trietilenotetramina (Trien)
		Ácido nitrilotriacético (NTA)

Hexadentado		Ácido etilenodiamino-tetracético (EDTA)
		Ácido ciclohexa-nodiaminotetracé-tico (CDTA
Octadentado		Ácido dietilenotri-aminopentacético (DTPA)

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)

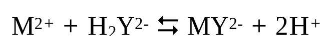


Características:

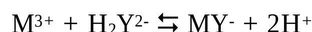
- Ação complexante poderosa;
- Possui seis átomos doadores → o nº de coordenação seis é o mais encontrado entre os metais;
- Forma anéis de cinco membros → não há tensão por quelação;
- Grande disponibilidade comercial a baixo preço;
- Complexa-se com numerosos cátions di, tri e tetravalentes.

Influência do pH:

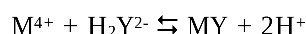
O EDTA pode ser simbolizado por H_4Y, e seu sal dissódico por Na_2H_2Y. Assim, as reações de complexação com cátions di, tri e tetravalentes podem ser representadas por:



$M^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrows MY^{2-} + 2H^+$



$M^{3+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrows MY^{-} + 2H^{+}$



$M^{4+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrows MY + 2H^{+}$

Genericamente:



$M^{+n} + H_2Y^{2-} \leftrightarrows MY^{(n-4)} + 2H^{+}$

Observa-se que em qualquer dos casos dois prótons (H^+) são liberados, donde se conclui que quanto menor é o pH menos estável é o complexo.

<u>Tipos de titulação com EDTA:</u>

- <u>Titulação direta:</u> a solução do analito é tamponada e titulada diretamente com solução padrão de EDTA.
- <u>Titulação de retorno:</u> adiciona-se um excesso de EDTA, tampona-se a solução e titula-se o excesso de EDTA com solução padrão de um íon metálico.
- <u>Titulação de substituição:</u> adiciona-se um excesso de EDTA complexado com magnésio: $M^{+n} + MgY^{2-} \Leftrightarrow MY^{(n-4)} + Mg^{2+}$. Titula-se o Mg^{2+} liberado com solução padrão de EDTA.
- <u>Titulação alcalimétrica:</u> titula-se o H^+ liberado na reação entre o metal e o Na_2H_2Y com solução padrão de NaOH.

<u>A seletividade do EDTA:</u>

{©O EDTA é um agente complexante muito pouco seletivo. Dado uma solução que contenha dois cátions M e N complexáveis pelo EDTA, para que N não interfira na determinação de M é necessário que $K_M/K_N \geq 10^6$, para um erro de 0,1% sem a utilização de um indicador formador de complexo, onde K é a constante de estabilidade aparente dos complexos (obs.: aparente porque é uma função do meio, seu valor varia de acordo com o pH e com a presença de outros agentes complexantes). Com o uso de um indicador formador de complexo $K_M/K_N \geq 10^8$. Para melhorar a seletividade do EDTA pode-se (e deve-se) valer de:

- controle preciso do pH;
- uso de agentes mascaradores. Ex.: o íon cianeto (CN^-) forma complexos estáveis com Cd, Zn, Hg(II), Cu, Co, Ni, Ag e metais do grupo da Pt, mas não com os alcalinos terrosos, manganês e chumbo;
- uso de um indicador que forme um complexo com o metal rapidamente e reversivelmente;
- separações clássicas, como precipitação fracionada, extração por solvente, resinas trocadoras de íons, etc.

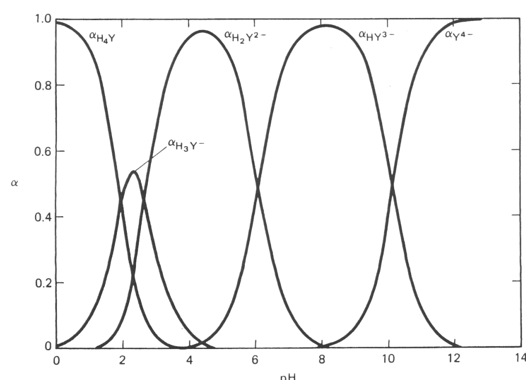


Fig.1: Efeito do pH na composição de uma solução de EDTA.

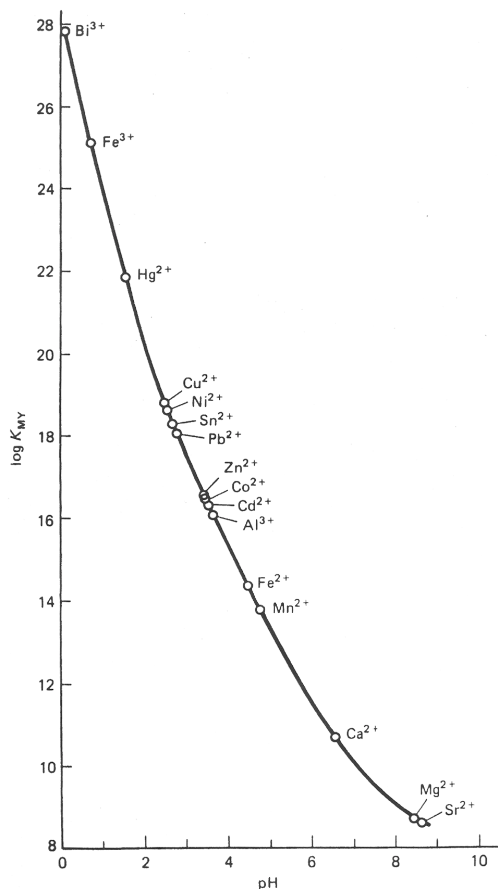
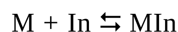


Fig. 2: pH mínimo necessário no qual a constante de formação do complexo é grande o suficiente para garantir uma titulação bem sucedida.

Teoria do indicador para reações de complexação

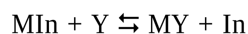
O indicador, quando adicionado a uma solução que será titulada, forma um complexo colorido com o metal:



M + In ⇆ MIn

cor A cor B

A solução contém agora M e MIn. Quando o titulante é adicionado, ele reage primeiro com o metal livre até que este acabe na solução. Somente então ele desloca o metal do indicador, alterando a cor da solução:

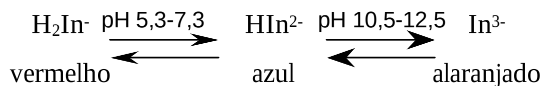


MIn + Y ⇆ MY + In

cor A cor B

A reação acima indica o ponto final da titulação.

Muitos indicadores são afetados pelo pH, da mesma maneira que o EDTA. Assim, o negro de Eriocromo T exibe o seguinte comportamento ácido-base:



H_2In^- ⇄ (pH 5,3-7,3) HIn^{2-} ⇄ (pH 10,5-12,5) In^{3-}

vermelho azul alaranjado

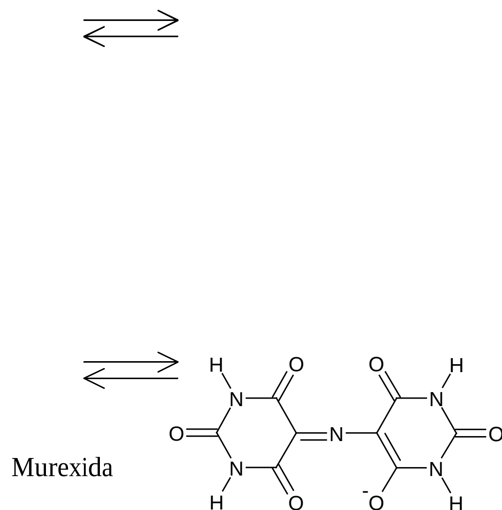
Constante aparente do indicador:

$$K_{in} = \frac{[MIn]}{[M][In]}$$

$$\therefore \quad \log K_{in} = pM + \log\frac{[MIn]}{[In]}$$

INDICADORES COMUNS PARA TITULAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

Nome	Estrutura	Equilíbrios de pH
Negro de Eriocromo T		pK_{a2} = 6,3 H_2In^- $\rightleftharpoons$ HIn^{2-} vermelho azul pK_{a3} = 11,6 HIn^{2-} $\rightleftharpoons$ In^{3-} azul alaranjado
Calmagita		pK_{a2} = 8,1 H_2In^- $\rightleftharpoons$ HIn^{2-} vermelho azul pK_{a3} = 12,4 HIn^{2-} $\rightleftharpoons$ In^{3-} azul alaranjado
Arsenazo		pK_{a3} = 8,33 H_2In^{2-} $\rightleftharpoons$ HIn^{3-} pK_{a4} = 11,76 HIn^{3-} $\rightleftharpoons$ In^{4-}
Alaranjado de xilenol		pK_{a2} = 2,32 H_5In^- $\rightleftharpoons$ H_4In^{2-} amarelo amarelo pK_{a3} = 2,85 H_4In^{2-} $\rightleftharpoons$ H_3In^{3-} amarelo amarelo



Murexida

pK_{a4} = 6,70

H_3In^{3-} H_2In^{4-}

amarelo violeta

pK_{a5} = 10,47

HIn^{4-} HIn^{5-}

violeta violeta

pK_{a2} = 9,2

H_4In^{-} H_3In^{2-}

vermelho violeta

pK_{a3} = 10,9

H_3In^{2-} H_2In^{3-}

violeta azul

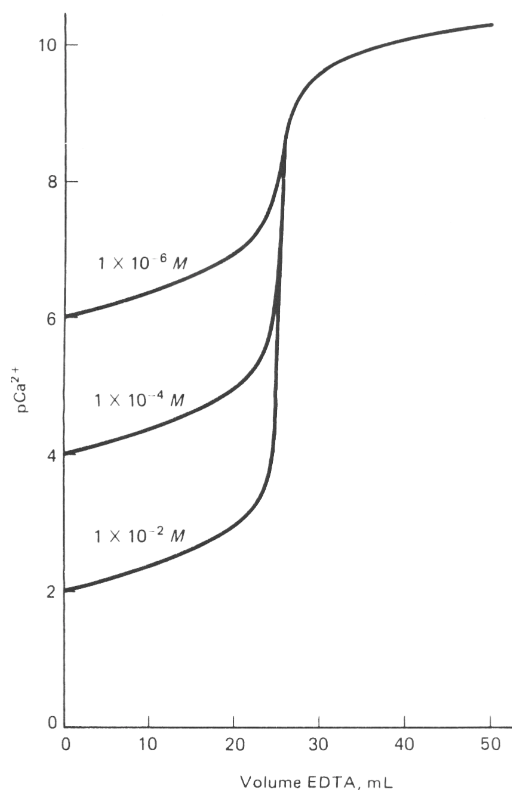


Fig. 3: Curvas de titulação de 25,0 mL de Ca^{2+} em diferen-tes concentrações com EDTA de igual concentração em pH 10,0.

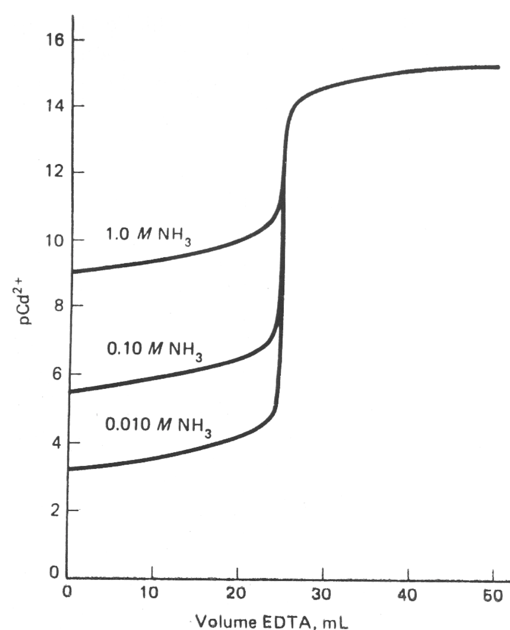


Fig. 5: Efeito da concetração de amônia na curva de titulação de 25,0 mL de Cd^{2+} 10^{-2} mols/L com EDTA 10^{-2} mols/L em pH 9,00.

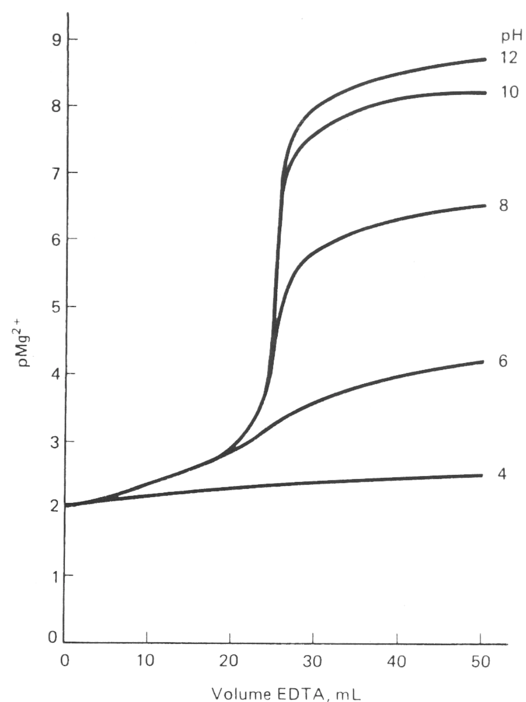


Fig. 4: Efeito do pH na curva de titulação de 25,0 mL de Mg^{2+} 0,0100 mols/L com EDTA 0,0100 mols/L.

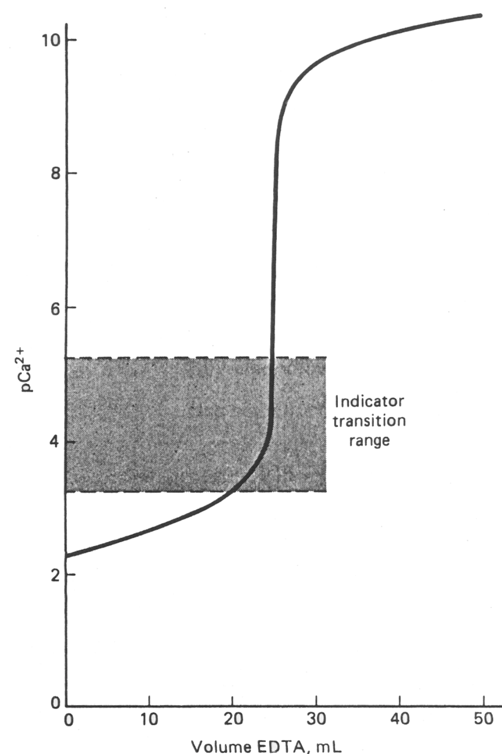


Fig. 6: Curvas de titulação de 25,0 mL de Ca^{2+} 5,00 x 10^{-3} mols/L com EDTA 5,00 x 10^{-3} mols/L em pH 10,0.

Volumetria de Precipitação

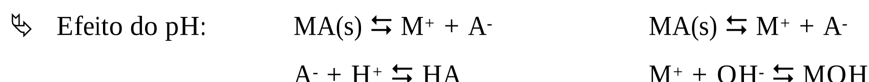
Ricardo Bastos Cunha

Introdução:

É o tipo mais antigo de titulação que existe, mas suas aplicações são muito limitadas porque as reações de precipitação não fornecem, geralmente, uma estequiometria e uma rapidez desejáveis. A co-precipitação do analito ou do titulante fazem, muito frequentemente, com que a reação não seja estequiométrica. Apenas os procedimentos usando o íon prata como titulante ou analito são ainda usados.

Algumas condições que alteram a solubilidade:

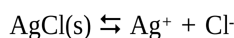
- Efeito do íon comum;
- Efeito do pH:



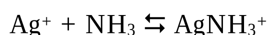
$MA(s) \leftrightarrows M^+ + A^-$ $\quad$ $MA(s) \leftrightarrows M^+ + A^-$

$A^- + H^+ \leftrightarrows HA$ $\quad$ $M^+ + OH^- \leftrightarrows MOH$

- Efeito da formação de íon complexo:



$AgCl(s) \leftrightarrows Ag^+ + Cl^-$



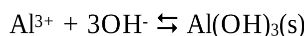
$Ag^+ + NH_3 \leftrightarrows AgNH_3^+$



$AgNH_3^+ + NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+$

A constante de equilíbrio combinada das duas últimas reações é muito maior que 1, o que significa que o equilíbrio está altamente deslocado para a direita, deslocando, pelo princípio de Le Chatelier, também o 1º equilíbrio para a direita.

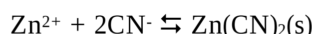
Também o ânion usado para precipitar o metal é capaz de complexá-lo:



$Al^{3+} + 3OH^- \leftrightarrows Al(OH)_3(s)$



$Al(OH)_3(s) + OH^- \leftrightarrows Al(OH)_4^-$



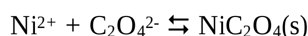
$Zn^{2+} + 2CN^- \leftrightarrows Zn(CN)_2(s)$



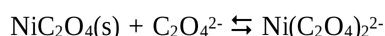
$Zn(CN)_2(s) + CN^- \leftrightarrows Zn(CN)_3^-$



$Zn(CN)_3^- + CN^- \leftrightarrows Zn(CN)_4^{2-}$



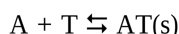
$Ni^{2+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrows NiC_2O_4(s)$



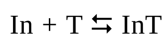
$NiC_2O_4(s) + C_2O_4^{2-} \leftrightarrows Ni(C_2O_4)_2^{2-}$

O indicador:

É geralmente uma substância que reage seletivamente com o titulante formando uma substância colorida. O analito e o indicador são, portanto, competidores:



$A + T \leftrightarrows AT(s)$



$In + T \leftrightarrows InT$

A constante de equilíbrio para a segunda reação deve ser bem menor do que a da primeira, mas também não pode ser muito pequena pois não permitiria a visualização do ponto final.

Titulações envolvendo o nitrato de prata:

- $AgNO_3$ é o titulante usado para determinar haletos e tiocianatos;

- É disponível na pureza de padrão primário, mas é caro;
- Se for usado um $AgNO_3$ recuperado, deve-se padronizá-lo com KCl;
- Deve-se tomar cuidado ao manusear soluções de prata pois, por ser um ótimo redutor, o íon prata pode reduzir proteínas da pele formando prata metálica, que só sai na troca de pele.

<u>O Método de Mohr:</u>

- <u>Reação da titulação</u>: $Ag^+ + X^- \leftrightarrows AgX(s)$ branco
- <u>Reação do indicador</u>: $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \leftrightarrows Ag_2CrO_4(s)$ vermelho-alaranjado

A solubilidade molar do Ag_2CrO_4 é cinco vezes maior do que a do AgCl, por exemplo, logo o AgCl precipita primeiro.

O K_{ps} do AgCl é igual a 1,8 x 10^{-10}. No equilíbrio:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mols/L}$$

A $[CrO_4^{2-}]$ necessária para precipitar o Ag_2CrO_4 é calculada assim:

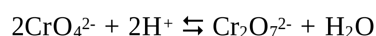
$$K_{ps} = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{-2}] \quad \Rightarrow \quad [CrO_4^{-2}] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]^2} = \frac{1,2 \times 10^{-12}}{(1,3 \times 10^{-5})^2} = 7,1 \times 10^{-3} \text{ mols/L}$$

Na prática se usa apenas 2,5 x 10^{-3} mols/L para evitar que a cor amarela do íon CrO_4^{2-} mascare a primeira aparição do Ag_2CrO_4. Isso requer uma maior $[Ag^+]$ para iniciar a precipitação, gerando um erro positivo. Além disso, uma quantidade considerável de Ag_2CrO_4 deve ser formada para que sua cor seja visível ao olho humano: outro erro positivo.

☞ Como podemos evitar esse erro?

Resp.: Fazendo uma corrida de prova em branco (obs.: pode-se usar $CaCO_3$ livre de cloreto para simular a presença do precipitado).

A limitação mais séria do método de Mohr é o controle cuidadoso do pH, que deve estar entre 6,5 e 10,3. Abaixo de 6,5 o Ag_2CrO_4 torna-se excessivamente solúvel:


$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

E acima de 10,3 pode ocorrer a seguinte reação:


$2Ag^+ + 2OH^- \leftrightarrows 2AgOH(s) \leftrightarrows Ag_2O(s) + H_2O$

<u>O Método de Fajan:</u>

- O indicador é adsorvido eletrostaticamente ao precipitado coloidal carregado imediatamente após o ponto de equivalência. As formas adsorvida e não adsorvida têm diferentes cores. Os indicadores mais usados são a eosina (tetrabromofluoresceína) e diclorofluoresceína.

<u>Exemplo</u>: precipitado de AgCl em presença de excesso de Cl^- adsorve esse último íon (1ª camada elétrica). Esta camada atrai íons positivos formando a 2ª camada elétrica. Na vizinhança do ponto de equivalência o excesso de Cl^- é substituído por um excesso de Ag^+. Quando a camada de adsorsão primária torna-se positiva, o ânion indicador é atraído para a camada do contra-íon e muda de cor. Se o indicador for adsorvido na primeira camada mais fortemente do que o analito ele não poderá ser usado. Ordem de força de atração:


Cl^- > eosina > Br^- > I^- > SCN^- > diclorofluoresceína

<u>Obs.:</u> os haletos de prata são instáveis à luz e sua decomposição é catalizada pelos indicadores de adsorção.

☞ A titulação deve ser rápida e num ambiente o mais escuro possível.

<u>O Método de Volhard:</u>

- <u>Reação do analito</u>: $X^- + Ag^+ \leftrightarrows AgX(s)$ branco

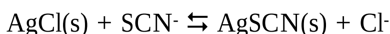
➢ Titulação de retorno: $Ag^{+} + SCN^{-} \leftrightarrows AgSCN(s)$ branco

➢ Reação do indicador: $Fe^{3+} + SCN^{-} \leftrightarrows FeSCN^{2+}$ vermelho

➷ Vantagem: pode ser feito em soluções bastante ácidas, o que elimina muitas das interferências presentes nos métodos de Mohr e Fajan.

➷ Desvantagens: é mais demorado e requer um número maior de soluções.

Ocorre um problema quando o analito é Cl^{-}. O AgCl, ao contrário do AgBr e do AgI, é mais solúvel do que o AgSCN, e a seguinte reação pode acontecer na titulação de retorno:



$AgCl(s) + SCN^{-} \leftrightarrows AgSCN(s) + Cl^{-}$

causando um erro positivo.

☞ Duas soluções para esse problema:

✓ Filtrar o AgCl ⇒ desvantagem: aumenta muito o trabalho de análise.

✓ Adicionar nitrobenzeno, que reveste as partículas do precipitado evitando que entram em contato com o SCN^{-} ⇒ desvantagem: o nitrobenzeno é cancerígeno.

Lista de Exercícios - Volumetria de Complexação e Volumetria de Precipitação

1) Uma alíquota de 100,0 mL de água mineral foi tratada com uma pequena quantidade de tampão NH_4OH/NH_4Cl para ajustar o pH em 10. Após a adição do indicador calmagita, a solução consumiu 21,46 mL de EDTA 5,140 x 10^{-3} mols/L para completa neutralização. Calcule a dureza da água em termos de partes por milhão (ppm) de carbonato de cálcio.

2) Uma alíquota de 100,0 mL de uma amostra de água contendo Ca(II) e Mg(II) é titulada com 22,74 mL de EDTA 0,00998 mols/L em pH 10,0. Outra alíquota de 100,0 mL da mesma amostra é tratada com NaOH para precipitar $Mg(OH)_2$ e é então titulada em pH 13 com 15,86 mL da mesma solução de EDTA. Calcule:

a) a dureza total em graus franceses, Fº (mg $CaCO_3$/100 mL);

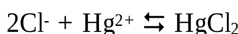
b) a dureza total em graus alemães, Dº (mg CaO/100 mL);

c) a dureza total em graus americanos, (mg $CaCO_3$/L, isto é, ppm de $CaCO_3$);

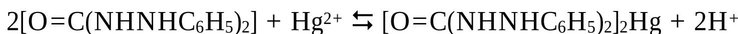
d) ppm de $CaCO_3$ e $MgCO_3$ na amostra.

3) Uma alíquota de 25,00 mL de uma solução contendo Hg(II) em ácido nítrico diluído foi tratada com 10,00 mL de EDTA 0,04882 mols/L e o pH ajustado para 10 com tampão de amônia. Uma pitada de negro de Eriocromo T foi adicionada e o excesso de EDTA foi titulado com Mg(II) 0,01137 mols/L, consumindo 24,66 mL do titulante para atingir o ponto final. Qual é a molaridade do Hg(II) na amostra? (Dado: tanto Hg(II) quanto Mg(II) formam complexos 1:1 com EDTA)

4) A determinação volumétrica de cloreto em fluidos biológicos é feita com solução padrão de Hg(II), na presença de difenilcarbazida como indicador, quando as seguintes reação acontecem:



$2Cl^{-} + Hg^{2+} \leftrightarrows HgCl_2$

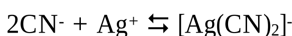


$2[O{=}C(NHNHC_6H_5)_2] + Hg^{2+} \leftrightarrows [O{=}C(NHNHC_6H_5)_2]_2Hg + 2H^{+}$

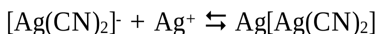
complexo púrpura

Uma alíquota de 10,00 mL de uma amostra de urina é titulada com 15,04 mL de uma solução de Hg(NO3)2. Na padronização da solução de Hg(NO3)2, 35,67 mL foram gastos para titular uma solução contendo 0,2045 g de NaCl. Calcule o conteúdo de cloreto na amostra de urina em mg Cl-/mL.

5) No método de Liebig, o cianeto é determinado por titulação com $AgNO_3$ padrão, quando as seguintes reações acontecem:



$2CN^{-} + Ag^{+} \leftrightarrows [Ag(CN)_2]^{-}$



$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ \leftrightarrows Ag[Ag(CN)_2]$

A segunda reação indica o ponto final da titulação. Uma amostra de NaCN, pesando 0,4029 g, é dissolvida em água e titulada com 40,25 mL de $AgNO_3$ 0,1012 mols/L. Calcule o grau de pureza do sal (NaCN).

6) Uma alíquota de 50,00 mL da solução A, que contém os íons Ca(II) e Zn(II), consome 46,78 mL de EDTA 0,01046 mols/L para atingir o ponto final. Uma outra alíquota, também de 50,00 mL, da mesma solução, é tratada com KCN para mascarar os íons Zn(II). A titulação do Ca(II) consome 26,39 mL da mesma solução de EDTA. Calcule as molaridades dos íons Ca(II) e Zn(II) na solução A.

7) {©Um preparado farmacêutico contém MgO, $NaHCO_3$ e outros materiais inertes. Uma amostra de 0,2184 g desse material é dissolvida em 20,00 mL de HCl 0,5000 mols/L. A solução é aquecida à ebulição para expelir o CO_2, o e excesso de ácido não reagido é titulado com 30,00 mL de NaOH 0,2000 mols/L, na presença de alaranjado de metila como indicador. Outra amostra do mesmo material, pesando 0,1092 g é dissolvida num excesso de HCl e o pH é ajustado para 10,0 com tampão NH_4OH/NH_4Cl. A solução é titulada com 25,00 mL de EDTA 0,02000 mols/L, na presença de Negro de Eriocromo T como indicador. Calcule a percentagem de MgO, $NaHCO_3$ e materiais inertes na amostra.

8) Uma amostra de uma liga metálica, pesando 0,2767 g, contendo principalmente ferro e zinco é dissolvida em ácido e diluída em água para 500,0 mL (solução A). O pH de uma alíquota de 50,00 mL da solução A é ajustado para 1 e o ferro é titulado com 32,00 mL de EDTA 0,01250 mols/L. O pH da solução é então aumentado para 6 e o zinco é titulado com 6,40 mL do mesmo EDTA. Calcule a percentagem de ferro e zinco na liga.

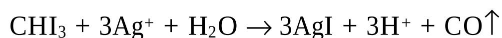
9) Uma amostra de sulfatos, pesando 0,1455 g, foi dissolvida em água. Os sulfatos foram precipitados como $BaSO_4$, o precipitado foi dissolvido em 25,00 mL de EDTA 0,02004 mols/L e o excesso de EDTA não reagido foi titulado com 3,25 mL de uma solução de $MgSO_4$. A titulação do branco, com o mesmo volume de EDTA, consumiu 45,34 mL da solução de $MgSO_4$. Calcule:

a) a molaridade da solução de MgSO4;

b) a percentagem de Na2SO4 na amostra.

10) Uma amostra, pesando 0,7439 g, é dissolvida em água e 50,00 mL de $AgNO_3$ 0,1007 mols/L são adicionados. O excesso de $AgNO_3$ não reagido é titulado com 7,86 mL de KSCN 0,0996 mols/L. Calcule a percentagem de cloreto na amostra (reações: vide exercício 13).

11) 0,7900 g de um desinfetante são dissolvidos em etanol e o iodofórmio é decomposto com ácido nítrico concentrado e 8,40 mL de $AgNO_3$ 0,1690 mols/L, de acordo com a reação:

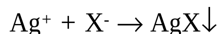


$CHI_3 + 3Ag^+ + H_2O \rightarrow 3AgI + 3H^+ + CO\uparrow$

Após a reação estar completa, o excesso de Ag(I) não reagido é titulado com 1,79 mL de KSCN 0,0950 mols/L (vide exercício 10). Calcule a percentagem de iodofórmio no desinfetante.

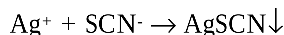
12) 0,2142 g do sal MCl_2 são dissolvidos em água e titulados com 36,00 mL de $AgNO_3$ 0,1250 mols/L. Calcule a massa atômica do metal M.

13) O método de Volhard para titulação de haletos é um método indireto (titulação de retorno) no qual o haletos é inicialmente precipitado como AgCl:



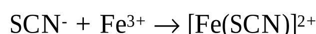
$Ag^+ + X^- \rightarrow AgX\downarrow$

O excesso de prata é titulado com tiocianato de potássio:



$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN\downarrow$

O íon Fe(III) deve estar presente para indicar o ponto final:



$SCN^- + Fe^{3+} \rightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$

(vermelho sangue: indica o ponto final da reação)

Se m gramas é a massa da amostra, A é massa atômica do haleto, V_a e M_a são respectivamente o volume em mililitros e a molaridade da solução de $AgNO_3$ usados, e V_t e M_t o volume em mililitros e a molaridade da solução de KSCN, deduza uma expressão geral na qual a percentagem de haleto seja uma função dos parâmetros acima.

14) Com o intuito de calcular o volume de um reservatório de forma irregular, um químico adicionou 108,2 g de sal (NaCl) no reservatório e o encheu de água. Após o NaCl ter sido completamente dissolvido, uma alíquota de 100,0 mL da solução foi titulada com 9,39 mL de $AgNO_3$ 0,1008 mols/L. Qual é o volume do reservatório?

15) O método de Fajan usa um indicador que é adsorvido eletrostaticamente por um precipitado coloidal carregado imediatamente após o ponto de equivalência. Tais indicadores possuem cores diferentes nos estados livre e adsorvido. O indicador mais comumente usado é a eosina (tetrabromofluoresceína). O diretor de um laboratório químico de análise fecha acordo com um cliente no qual um grande número de amostras contendo brometo deverá ser analisado. Para evitar perda de tempo calculando o resultado final, ele quer que o volume de $AgNO_3$ usado na titulação de Fajan seja igual numericamente à percentagem de bromo na amostra. Se de cada amostra se pesará 500,0 mg, que concentração molar de $AgNO_3$ deverá ser usada?

Respostas:

1) 110,4 ppm

2) a) 22,71 Fº; b) 12,73 Dº; c) 227,1 mg/L (Ca + Mg); d) 158,4 ppm $CaCO_3$ e 57,9 ppm $MgCO_3$.

3) $8{,}312 \times 10^{-3}$ mols/L

4) 5,23 mg/mL Cl^-

5) 99,1% de pureza

6) $[Ca^{2+}]$ = 0,00552 mols/L $[Zn^{2+}]$ = 0,00427 mols/L

7) 18,46% MgO, 76,93% $NaHCO_3$, 4,61% materiais inertes

8) 80,7% Fe, 18,9% Zn

9) a) 0,01105 mols/L; b) 45,40%

10) $\%Cl^-$ = 20,26%

11) 20,76%

12) 24,30 g/mol

13) $\%X = (M_a \cdot V_a - M_t \cdot V_t) \cdot A / 10m$

14) 195,6 L

15) 0,0626 mols/L